Lietuvos Universiteto Matematikos-Gamtos Fakultetas

Prof. V. Čepinskis

FIZINĖ CHEMIJA

II dalis:

Chemiškos pusiausviros mokslas

1930

Spaudė akcinė „Ryto“ bendrovė Klaipėdoje

1 §.

Kinetinis arba statistinis masių veikimo dėsnio išvedimas.

Chemiško gimininingumo sąvoka. Masės reikšmė chemiškose reakcijose. Grįžtamosios reakcijos. Reakcijų greitumas. Cukraus inversija. Wilhelmy postulatas. Medžiagos aktingos masės arba jos aktingumo sąvoka. Reakcijos greitumo formulės kinetinis arba statistinis išvedimas, remiantis įvykių tikimybe. Masių veikimo dėsnio kinetinis išvedimas. Apibendrinta masių veikimo dėsnio formulė.

Tos jėgos, kurios sudaro tikrą visokeriopų chemiškų atmainų priežastį, nuo senų laikų vadinamos chemiško gimininingumo jėgomis arba paprastai chemišku gimininingumu. Nustatyti kiekybinius santykius tarp chemiško gimininingumo ir kitų gamtos jėgų ir sukurti dinaminę chemiško gimininingumo teoriją yra pagrindinis chemijos uždavinys. Chemiško gimininingumo esmė ir jo veikimo mechanizmas ir šiandien dar nenustatyti. Graikų filosofai žiūrėjo į elementų susijungimą ir junginių skilimą antropomorfiškai. Jie manė, kad tarp elementų, lygiai kaip tarp žmonių, veikia simpatijos ir neapykantos jėgos, ir susijungimą elementų aiškino simpatija tarp jų, o skilimą — neapykanta. Newtono laikais buvo manoma, kad chemiško gimininingumo jėga yra tokios pat rūšies kaip visuotinos traukos jėga, Newtono nustatyta. Bet Newtono traukos jėga veikia tarp bet kurių medžiagos dalelių, tuo tarpu chemijos srityje mes susiduriame tarytum su individualybės principu. Pavyzdžiui, geležis arba cinkas pakeičia lengvai varį vario druskose: $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$. Atrodo taip, kad cinko chemiška trauka prie sieros ir deguonies elementų yra stipresnė kaip vario trauka. Tokių pakaitos reakcijų nuo senų laikų žinoma labai daug ir todėl kai kam atrodė, kad, sekant tokias reakcijas, galima bus nustatyti pakaitos jėgą ir tokiu

būdu aiškiai išreikšti chemišką gimininingumą. Taip, pavyzdžiui, manė Geoffroy ir Bergmann'as. Bet ilgainiui buvo konstatuota, kad silpnų elementų veikimą galima sustiprinti padidinus jų masę, ir šiandien mes jau tikrai žinome, kad ne tik cinkas gali pakeisti varį, bet tam tikromis sąlygomis ir varis pakeisti cinką. Vokietis Wenzelis pirmutinis atkreipė dėmesio į masės reikšmę chemiškose reakcijose savo veikale „Lehre von der chemischen Verwandschaft der Koerper" (chemiško kūnų gimininingumo mokslas), kuris buvo atspausdintas 1777 metais. Tuo pačiu laiku kitas vokietis Margraf'as, runkelių cukraus išradėjas, konstatavo grįžtamųjų reakcijų buvimą ir atkreipė dėmesio į reakciją: $BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$. Margraf'as parodė, kad visais atvejais gaunama mišinys visų keturių medžiagų vis tiek, ar išeinama iš bario sulfato ir sodos, ar iš bario karbonato ir Glaubero druskos.

Prancūzas Berthollet'as 1799 metais dalyvavo Napoleono I ekspedicijoje į Aigiptą kaipo chemikas-ekspertas ir atkreipė dėmesio į sodos klodus Aigipto sūrių ežerų krantuose. Berthollet'as išaiškino tai veikimu paprastos druskos ir kalcio karbonato: $2NaCl + CaCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CaCl_2$, nes bandymai jam parodė, kad gaunamas mišinys keturių medžiagų vis tiek, ar bus išeita iš druskos ir kalcio karbonato, ar iš sodo ir kalcio chlorido. Berthollet'as išnagrinėjo visą eilę panašių reakcijų ir tame skaičiuj viršuj nurodytą Margraf'o reakciją ir, remdamasis šitais nagrinėjimais, paskelbė labai rimtą veikalą apie chemišką pusiausvirą[1]), kuriame įrodė, kad galima reakcijos bėgį kontroliuoti didinant tos ar kitos reaguojančios medžiagos masę, arba pašalinant iš reakcijos sferos tą ar kitą reakcijos produktą ir tokiu būdu varyti reakciją iki galo tam tikra prasme. Taip, anot Berthollet'o reakcija: $2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HCl$ eis iki galo prasme iš kairės į dešinę pusę, jeigu atatinkamu temperatūros pakėlimu mes pašalinsime iš mišinio HCl. Pasiliekant HCl mišinyje mes gausime, kaipo reakcijos išdavą, visų keturių medžiagų mišinį.

Prancūzas Aimée 1837 metais pirmutinis kiekybiniai tyrinėjo kalkio akmens skilimą šilimos įtakoje ir konstatavo, kad

---

[1]) Essai de Statique Chimique par Berthollet, žiūr. W. Ostwaldo klasikai.

reakciją: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ galima varyti ligi galo prasme iš kairės į dešinę pusę, pašalinant iš reakcijos sferos CO_2. Pridedant gi CO_2 arba didinant jo kiekį galima ne tik sustabdyti parašytą čia reakciją, bet ir varyti ją atgal prasme iš dešinės į kairę pusę. Vėliau šitą reakciją ir visą eilę kitų panašios rūšies reakcijų kiekybiniai ištyrė Grove, Debray, o ypač St. Claire Deville. Pastarasis nustatė disociacijos sąvoką ir paskelbė pagrindinius disocijacijos dėsnius, kurie sudaro tikrą pagrindą heterogeninės pusiausviros mokslui.

Tuo pačiu laiku (1862 met.) prancūzai Berthelot'as ir Pean de St. Gilles kiekybiškai tyrė susidarymą esterių iš organinių rūkščių ir alkoholių ir įrodė didelę masės reikšmę tokioms reakcijoms, kaip $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COO.C_2H_5 + H_2O$. Paėmus acto rūkštį ir alkoholį ekvivalentingais santykiais gaunama mišinys keturių medžiagų, taip kad tam mišiny yra $\frac{2}{3}$ gramekvivalento arba grammolekulės esterio, $\frac{2}{3}$ grammolekulės vandens, $\frac{1}{3}$ acto rūkšties ir $\frac{1}{3}$ alkoholio. Išeinant iš esterio ir vandens gaunamas toks pat mišinys. Didinant alkoholio kiekį, galima esterifikuoti arba suvartoti visą rūkštį, arba, didinant rūkšties kiekį, galima suvartoti visą alkoholį arba, pagaliau, didinant vandens kiekį, galima pasiekti pilną esterio hidrolizę (t. y. pilną esterio skilimą į acto rūkštį ir alkoholį).

Dar XVIII amžiaus pabaigoje Malaguti, interpretuodamas viršuj paminėtą Margrafo reakciją, aiškino pasiektą reakcijoje pusiausvirą tuo, kad čia mes turime tuo pačiu laiku dvi reakcijas viena prasme ir priešinga prasme, kurių greitumai išsilygina, ir tada mes pasiekiame pusiausvirą, t. y. tokią padėtį, kurioje mišinio sudėtis nebesikeičia. Panašią kinetinės pusiausviros interpretaciją randame mes ir pas Berthollet'ą ir pas St. Claire Deville, o ypač pas Berthelot'ą. Sumaišius acto rūkštį ir alkoholį tuojau prasideda esterifikacijos reakcija, ir ta reakcija eina tam tikru greitumu, bet, susidarius esteriui ir vandeniui, eina priešinga reakcja, būtent esterio hidrolizė irgi tam tikru greitumu: iš pradžios esterifikacijos greitumas yra didesnis kaip hydrolyzės greitumas, bet augant esterio ir vandens kiekiams hydrolyzės greitumas auga, tuo pačiu laiku mažėja rūkšties ir alkoholio kiekiai ir esterifikacijos greitumas mažėja. Taigi abiejų reakcijų greitumai keičiasi priešinga prasme ir galų gale pasiekiama tokia padėtis, kada priešingų reak-

cijų greitumai darosi lygūs. Tada mes turime pusiausvirą, t. y. mes gauname tokį mišinį, kurio sudėtis nebesikeičia.

Taigi visiems čia paminėtiems tyrinėtojams buvo aišku, kad reakcijos greitumas pareina nuo veikiančių medžiagų kiekių. Bet pirmutinis Wilhelmy nustatė tikslų santykį tarp medžiagos kiekio ir reakcijos greitumo. Tai buvo 1850 metais. Tarp kitko Wilhelmy, kaip ir kiti chemikai, manė, kad tarp chemiško giminingumo ir reakcijų greitumo yra ryšiai ir tikėjosi, matuodamas reakcijų greitumus, išmatuoti ir cheminį giminingumą. Wilhelmy pirmutinis kiekybiškai ištyrė tą reakciją, kuri šiandien žinoma kaipo cukraus inversija:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{dekstroza (glukoza)}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{laevuloza (fruktoza)}}{C_6H_{12}O_6}$$

Tai yra priprasto mums cukraus skilimas vandens įtakoje (cukraus hydrolyzė). Iš paprasto cukraus (bisacharozos) susidaro dvi monosacharozos, būtent, glukoza ir fruktoza, arba dešinysis cukrus (dekstroza) ir kairysis cukrus (laevuloza). Paprastai parašyta čia reakcija eina labai pamaži prie kambario temperatūros, bet pridėjus rūkšties reakcija eina itin greitai. Kaipo katalizatorius, pridėjus rūkšties, veikia vandenilio ionai. Paprastas cukrus suka šviesos poliarizacijos plokštumą į dešinę pusę. Glukoza arba dekstroza suka šviesos poliarizacijos plokštumą irgi į dešinę pusę, bet fruktoza arba laevuloza suka į kairę pusę, ir smarkiau kaip dekstroza į dešinę pusę. Taigi šitos reakcijos eigą galima sekti poliarimetru. Iš pradžios poliarimetras rodys mums sukimą į dešinę pusę, bet vykstant reakcijai sukimo kampas į dešinę pusę nuolat mažės, pasidarys lygus nuliui ir pagaliau mes gausime sukimą į kairę pusę, kada susidarys pakankamas fruktozos kiekis. Vienu žodžiu, sukimas apsivers ir todel šita reakcija vadinasi inversija. Šita reakcija eina ligi galo ir nurodytomis čia sąlygomis užsibaigia per 48 valandas.

Visas prityrimas, imant domėn visa tai, kas čia pasakyta apie masės reikšmę chemiškoms reakcijoms, aiškiai rodė, kad reakcijos greitumas pareina nuo veikiančios medžiagos masės. Wilhelmy ir priėmė, kad kiekvienu momentu reakcijos greitumas yra tiesiog proporcingas medžiagos kiekiui tuo momentu. Tegu iš pradžios mes turime a gramų cukraus ir tegu per laiką

t apsiverčia x gramų cukraus. Tada laiku t mes turime a—x gramų cukraus. Reakcijos greitumas šituo laiko momentu bus $\frac{dx}{dt}$ (dx yra be galo mažas cukraus kiekis, kuris apsiverčia per be galo mažą laikotarpį *dt*) ir tasai greitumas bus tiesiog proporcingas dydžiui *a—x*. Vadinasi, mes turėsime tokią diferencinę lygtį: $\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)$. Čia k yra proporcingumo veiksnys ir vadinasi reakcijos greitumo konstanta. Parašysime šitą lygtį taip:

$$\frac{dx}{a-x} = k\,.\,dt \text{ arba } \frac{-d\,(a-x)}{a-x} = k\,.\,dt.$$

Diferencinė lygtis liečia be galo mažas atmainas ir todėl netinka laboratorijos bandymams, kurie visuomet turi darbo su baigtais dydžiais. Taigi šitą greitumo lygtį reikia integruoti, kad galima būtų taikinti ją laboratorijos bandymams. Taigi

$$\int \frac{-d\,(a-x)}{a-x} = \int k\,.\,dt \text{ arba } -\ln\,(a-x) = kt + C.$$

Šitoje paskutinėje lygtyje C reiškia integracijos konstantą. Kad šitą integracijos konstantą eliminuotum, parašysime integruotą lygtį laikui t = O. Tada x = O (tai yra pati pradžia reakcijos, kada dar nė kiek cukraus neapsivertė). Tokiomis sąlygomis mes gauname tokią lygtį: -lna = C. Atimant šitą paskutinę lygtį iš pirmosios lygties, mes gausime:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \text{ arba } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \text{ arba pagaliau vartojant decimalinius logaritmus: } k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a-x}.$$

Šitoje formoje lygtis gali būti pritaikinta eksperimentų davinių interpretacijai.

Šita formulė įgalina mus patikrinti Wilhelmy postulatą. Išeidami iš tam tikro cukraus kiekio a tūryje v cm.^{3}, mes galime analytiniais metodais nustatyti cukraus kiekį tam pačiam tūryje įvairiais laikais, skaitant nuo reakcijos pradžios, ir tokiu būdu surasti neinvertuotą cukraus kiekį a—x bet kuriuo laiku t, skaitant nuo reakcijos pradžios. Taigi galima atlikti eilę reakcijos greitumo konstantos k apskaičiavimų ir įsitikinti, kad tas dydis tikrai yra konstanta, o tai ir bus Wilhelmy postulato patvirtinimas.

Bet, turint darbo su cukraus inversija, daug patogiau yra sekti poliarimetru šviesos poliarizacijos plokštumos sukimo kampą ir viršuj duotoje greitumo konstantos formulėje dydžius a ir a—x pakeisti atatinkamais tiems dydžiams sukimo kampais, nes tarp įvairiais laikais atskaitytų sukimo kampų ir atatinkančių tiems laikams cukraus kiekių veikia tiesioginio proporcingumo santykis.

Iš tikrųjų, šviesos poliarizacijos plokštumos sukimo kampas yra tiesiogiai proporcingas optiškai aktingos medžiagos kiekiui tūrio vienete ir medžiagos sluoksnio storumui. Taigi pažymėję sukimo kampą raide A, medžiagos kiekį tūrio vienete raide m ir medžiagos sluoksnio storumą raide l, mes turime: $A = \alpha_D \cdot l \cdot m$. Čia α_D reiškia tam tikrą konstantą, charakteringą optiškai aktingai medžiagai. Šita konstanta, kaip matyti iš formulės, yra ne kas kita, kaip sukimo kampas, kada medžiagos kiekis tūrio vienete yra vienetas ir kada sluoksnio storumas yra vienetas. Medžiagos sukimo kampas tokiomis sąlygomis vadinamas lyginamuoju arba specifiniu medžiagos sukimu.

Taigi iš šitos formulės seka: $m = \frac{A}{\alpha_D \cdot l}$. Antra vertus, jeigu mes iš pradžios turime a gramų cukraus tūryje v cm.^{3}, tai $m = \frac{a}{v}$ arba $a = mv$.

Tegu laiku t = 0, t. y. reakcijos pradžioje poliarimetras duoda mums kampą A_o. Kalbamoji inversijos reakcija baigiasi per 48 valandas, jeigu vartojamas katalizatorius, kitaip sakant, praėjus 48 valandoms sukimo kampas nebesikeičia. Pažymėsime šitą kampą ženklu A_∞ (čia imamas ženklas ∞ todėl, kad iš tikrųjų reakcijos greitumas pasiekia nulį ne per 48 val., o asimptotiškai, t. y. per begalinį laiką). Taigi visas apsivertęs cukraus kiekis a kalbamuoju atveju bus proporcingas skirtumui pradžios kampo ir galutino kampo, t. y. bus proporcingas dydžiui $A_o - A_\infty$. Taigi $a = \frac{(A_o - A_\infty)\, v}{\alpha_D \cdot l}$.

Tegu per laiką t nuo reakcijos pradžios atskaitomas kampas A_x. Tad laiku t esamas cukraus kiekis a—x gramų yra proporcingas kampui $A_x - A_\infty$ arba $a - x = \frac{(A_x - A_\infty)\, v}{\alpha_D \cdot l}$.

Šitais dydžiais ir reikia pakeisti dydžius a ir a—x greitumo konstantos formulėje. Tad $k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{A_o - A_\infty}{A_x - A_\infty}$.

Kadangi nelengva tiksliai atskaityti pradžios sukimo kampas A_o, todėl kad, pridėjus prie cukraus katalizatorjaus tirpalo tuojau prasideda inversija ir, darant pirmą atskaitymą poliarimetru, jau dalis cukraus bus invertuota, tai galima iš paskutinės konstantos formulės eliminuoti šitą kampą A_o tokiu būdu: imame poliarimetro atskaitymą A_x bet kuriuo laiku t_x ir A_y bet kuriuo kitu laiku t_y ir rašome dvi lygtis konstantai:

$$k t_x = 2{,}303 \lg \frac{A_o - A_\infty}{A_x - A_\infty} \text{ ir}$$

$$k t_y = 2{,}303 \lg \frac{A_o - A_\infty}{A_y - A_\infty}$$

Atimdami iš paskutinės lygties pirmąją gauname:

$$k\,(t_y - t_x) = 2{,}303 \lg \frac{A_x - A_\infty}{A_y - A_\infty}$$

Remdamies paskutine formule mes galime apskaityti reakcijos greitumo konstantą k paėmę porą poliarimetro atskaitymų bet kuriais laikais nuo reakcijos pradžios ir padarę paskutinį poliarimetro atskaitymą per 48 valandas nuo pradžios. Tokiu būdu konstanta k bus paliuosuota nuo didelės klaidos, kuri visuomet pasireiška, darant atskaitymą tuojau po sumaišymo cukraus tirpalo su katalizatoriu.

Sekanti lentelė paimta iš Wilhelmy cukraus inversijos tyrinėjimų. Reakcija buvo varoma temperatūra 15°C. ir katalizatoriu buvo pavartota azoto rūkštis. Konstantos k apskaitymai padaryti sulig formule $k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{A_o - A_\infty}{A_x - A_\infty}$

laikas minut.	$A_x - A_\infty$	$\lg \frac{A_o - A_\infty}{A_x - A_\infty}$	k
0	65,45°	—	—
45	56,95°	0,0605	0,00309
90	49,45°	0,1217	0,00316
150	40,7°	0,1981	0,00297
210	33,7°	0,288	0,00317
270	26,95°	0,3851	0,00321

48 val. $A_\infty = -0{,}05°$.

Imant domėn neišvengiamą klaidą, darant pradžios kampc A_o atskaitymą, galima pripažinti, kad Wilhelmy postulatas jo cukraus inversijos bandymais patvirtintas.

Šituo Wilhelmy postulatu 1867 metais pasinaudojo du Skandinavijos fiziko-chemikai Guldbergas ir Waage iš kinetinės medžiagos teorijos masių veikimo dėsniui išvesti (žiūr. „Etudes sur les affinitès chimiques", Christiania, 1867). Tie du tyrinėtojai pirmutiniai davė aiškų „aktingos masės" apibrėžimą. Jiedu prilygino aktingą masę molekulinei medžiagos koncentracijai, kitaip sakant, molekulių skaičiui duotame dujų tūryje arba grammolekulių skaičiui viename dujiškos medžiagos litre arba viename homogeninio tirpalo litre. Aišku, kad medžiagos molekulių skaičius duotame tūryje ir grammolekulių skaičius 1 litre yra proporcingi dydžiai. Taip pat parcialinis dujų spaudimas arba parcialinis osmotinis spaudimas yra dydžiai, proporcingi tos ar kitos medžiagos koncentracijai. Taigi reaguojančios medžiagos aktinga mase galima skaityti arba tos medžiagos molekulių skaičių duotame tūryje arba jos koncentraciją, t. y. grammol. skaičių 1 litre arba parcialinį spaudimą. Už vis dažniau aktinga medžiagos masė prilyginama jos koncentracijai. Šitoks aktingos masės apibrėžimas visų pirma galioja dujiškai būklei ir silpniems tirpalams.

Paimsime dabar reakciją dujiškoje būklėje $A + B = AB$. Pažymėsime aktingas reaguojančių medžiagų mases arba jų koncentracijas ženklais C_A ir C_B. Einant kinetine dujų teorija molekulė A tada tik reaguos su molekule B, kada tos molekulės pakankamai prisiartins viena prie antros, kitaip sakant, kada jos susidurs. Taigi parašytos reakcijos greitumas bus proporcingas susidūrimų skaičiui per 1 sekundę, o tasai susidūrimų skaičius bus proporcingas molekulių A ir molekulių B skaičiams tūrio vienete, tai yra jų koncentracijoms. Taigi, pažymėję reakcijos greitumą raide v mes turėsime: $v = k . C_A . C_B$. Čia k reiškia proporcingumo veiksnį, kuri ir yra reakcijos greitumo konstanta[1]). Keičiantis reaguojančių medžiagų koncentracijoms, keisis ir reakcijos greitumas, sakysime, mažėjant toms koncentracijoms, mažės ir reakcijos greitumas, bet reakcijos

[1]) Iš formulės aišku, kad k yra reakcijos greitumas, kada $C_A = 1$ ir $C_B = 1$.

greitumo konstanta paliks be atmainos (vykstant bet kuriai reakcijai, reaguojančių medžiagų koncentracijos mažės, todėl ir greitumas tam tikra prasme mažės).

Paimsime dabar tokią reakciją: $2A + B = A_2B$. Čia dvi molekulės A reaguoja su viena molekule B ir duoda vieną molekulę A_2B. Šitą reakciją mes galime parašyti ir taip: $A + A + B = A_2B$. Tad, pažymėję reakcijos greitumą vėl raide v ir prisilaikydami Wilhelmy postulato ir Guldbergo ir Waage aktingos masės definicijos mes turėsime:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_A \cdot C_B = k\, C_A^2 \cdot C_B.$$

Taigi aplamai, turėdami darbo su reakcija $n_1A + n_2B = A_{n_1}\, B_{n_2}$, mes jos greitumą galime išreikšti tokia bendra formule:

$$v = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}.$$

Šita reakcijos greitumo formulė galima išvesti statistinės mechanikos metodais, t. y. tokios mechanikos, kuri remiasi tikimybių teorija. Aplamai, kada koksai nors reiškinys yra tiek painus, kad jo tiesioginė analizė negalima, vartojama statistikos metodai įvairioms problemoms, surištoms su tuo reiškiniu, išspręsti, kaip, pavyzdžiui, sprendžiant klausimus apie vidutinį žmogaus amžių. Kiekvienas žino, kad juo daugiau bus ištirta individualinių atsitikimų, juo tikriau galima bus nustatyti šitą vidutinį žmogaus amžių. Taip pat, jeigu mes turime kūbą, kurio šeši šonai nudažyti įvairiomis spalvomis, tai, metant tokį kūbą, tikimybė, kad jis atsiguls, sakysime, ant juodo šono bus $\frac{1}{6}$. Juo daugiau sykių bus mestas kūbas, juo labiau tikimybė prisiartins prie šito dydžio. Paimsime maišą su baltais ir juodais rutuliukais. Tegu vienų ir antrų rutuliukų bus tiek pat ir jie maiše bus gerai sumaišyti. Tikimybė, kad traukiant iš maišo bus ištrauktas arba baltas, arba juodas rutuliukas bus čia $\frac{1}{2}$. Jeigu gi maiše mes turime n_a baltų rutuliukų ir n_b juodų rutuliukų ir tie rutuliukai maiše gerai sumaišyti, tai tikimybė, kad bus ištrauktas baltas rutuliukas yra $\frac{n_a}{n_a + n_b}$ ir kad bus ištrauktas juodas rutuliukas tikimybė yra $\frac{n_b}{n_a + n_b}$. Taigi matematiška tikimybė yra visuomet trupmena, mažesnė už vienetą, ir išreiškiama kaipo santykis laimingų atsitikimų arba tam tikros rūšies atsitikimų skaičiaus ir visų galimų

atsitikimų skaičiaus. Kada šitas santykis darosi lygus vienetui, tai mes turime tikrenybę. Grįžtant prie maišo su baltais ir juodais rutuliukais, tikimybė ištraukti baltą rutuliuką artinasi prie vieneto, kada skaičius juodų rutuliukų n_b yra labai mažas, sulyginus su skaičium baltų rutuliukų ir kada n_b darosi lygus nuliui, tai tikimybė ištraukti baltą rutuliuką darosi tikrenybe. Boltzmanas termodinamikoje išreiškia tikimybę, palikdamas neapibrėžtą visų lygiai galimų ir nesuderinamų atsitikimų skaičių ir todėl „termodinaminė tikimybė" skiriasi nuo „matematinės tikimybės" ir yra itin didelis skaičius.

Jeigu, sekant visą eilę įvairių, painių ir nesuderinamų įvykių, bus nustatyta tikimybė kiekvieno iš tų įvykių atskirai, tai visų tokių įvykių tikimybė tuo pačiu laiku yra lygi atskirų įvykių tikimybių sandaugai. Tai yra antras labai svarbus tikimybių teorijos dėsnis, kuris dažnai taikomas statistinėje mechanikoje. Paaiškinsime šitą dėsnį pavyzdžiu dviejų maišų su tais pačiais skaičiais gerai sumaišytų baltų ir juodų rutuliukų. Tikimybė ištraukti baltą rutuliuką iš vieno maišo yra $\frac{n_a}{n_a+n_b}$, o tikimybė ištraukti juodą rutuliuką yra $\frac{n_b}{n_a+n_b}$. Traukiant tuo pačiu laiku iš vieno ir iš antro maišo tikimybė, kad iš vieno maišo bus ištrauktas baltas rutuliukas, o iš kito juodas rutuliukas, yra:

$$\frac{n_a}{n_a+n_b}\cdot\frac{n_b}{n_a+n_b}=\frac{n_a\,n_b}{(n_a+n_b)^2}.$$

Aplamai, jeigu tikimybė atskirų nepriklausomų vienas nuo kito įvykių bus P_1, P_2, P_3 ir tt., tai tikimybė, kad visi tie įvykiai atsitiks tuo pačiu laiku yra $P=P_1 . P_2 . P_3 \ldots$

Grįšime dabar prie reakcijos A + B = AB. Tegu reaguojančiame mišinyje mes turime n_a molekulių A ir n_b molekulių B. Tegu kiekvienos molekulės užimtas tūris yra v ir viso mišinio užimtas tūris yra V. Mes priimame, kad reakcija tarp molekulių A ir B įvyksta tik joms susidūrus. Todėl reakcijos greitumas pareina nuo susidūrimų skaičiaus per laiko vienetą. Kad molekulės A ir B susidurtų, reikia, kad jos tuo pačiu laiku užimtų tam tikrą vietą reaguojančio mišinio tūryje. Kadangi molekulės A tūris yra v, o visas reaguojančio mišinio

tūris yra V, tai tikimybė, kad viena molekulė A atsidurs reikiamoje vietoje yra $\frac{v}{V}$. Bet $V=(n_a+n_b)\,v$. Taigi

$$\frac{v}{V}=\frac{v}{(n_a+n_b)\,v}=\frac{1}{n_a+n_b}.$$

Bet mes turime mišiny ne vieną molekulę A, o n_a molekulių A. Taigi tikimybė, kad kalbamame mišinyje molekulė A užims tam tikrą vietą yra $\frac{n_a}{n_a+n_b}$. Tikimybė, kad molekulė B užims šitą vietą reaguojančiame mišinyje yra $\frac{n_b}{n_a+n_b}$. Taigi tikimybė, kad tuo pačiu laiku molekulė A ir molekulė B atsidurs toje pačioje reaguojančio mišinio vietoje yra $\frac{n_a\cdot n_b}{(n_a+n_b)^2}$. Bet $\frac{n_a}{n_a+n_b}$ ir $\frac{n_b}{n_a+n_b}$ yra frakcinės molekulių A ir B koncentracijos reaguojančiam mišiny (žiūr. Fizinės Chemijos I dalį, Termodinamika, 5 §, 106 pusl.). Bet frakcinės koncentracijos yra proporcingos koncentracijoms išreiškiant jas gr. mol. litrui. Taigi išeina, kad reakcijos greitumas yra lygus susidūrimų skaičiui, o tasai susidūrimų skaičius yra lygus sandaugai reaguojančių medžiagų A ir B frakcinių koncentracijų, arba proporcingas sandaugai koncentracijų, išreikštų gr. mol. litrui. Vienu žodžiu, pažymėję reakcijos greitumą ženklu v, mes turime:

$$v=\frac{n_a\cdot n_b}{(n_a+n_b)^2}=k\cdot C_A\cdot C_B.$$

Jeigu mes turime reakciją $2A + B = A_2B$ prie tų pačių molekulių A ir B skaičių n_a ir n_b, tai tikimybė, kad molekulė A atsidurs tam tikroje reaguojančio mišinio vietoje yra $\left(\frac{n_a}{n_a+n_b}\right)^2$, o tikimybė, kad molekulė B atsidurs tokioje vietoje yra $\frac{n_b}{n_a+n_b}$. Taigi tikimybė, kad molekulės A ir B tuo pačiu laiku atsidurs toje pačioje vietoje arba susidūrimo tikimybė yra šituo atveju:

$$\left(\frac{n_a}{n_a+n_b}\right)^2\cdot\frac{n_b}{n_a+n_b}=k\cdot C_A^2\cdot C_B.$$

Tokiu būdu, statistinės mechanikos principų taikymas duoda mums reakcijos greitumui tą patį reiškinį, kuris buvo nustatytas empiriškai ir išeina iš Wilhelmy postulato.

Pažiūrėsime dabar, kokios reikšmės turi reakcijos greitumo konstanta k bent tada, kada reakcija vyksta dujų mišinyje. Pažymėsime molekulės stiprią raide r ir vidutinį atokumą tarp dviejų molekulių raide l. Taigi molekulė, slinkdama per šitą atokumą l, iki susidurs su kita molekule, nupiešia cilinderį tūrio $\pi r^2 l$.

Kadangi vidutinis tarp dviejų molekulių atokumas yra l, tai laisvas tūris, kuriuo disponuoja molekulė yra l^3. Vadinasi, proga vienai molekulei susidurti su antra arba susidūrimo tikimybė tokiomis sąlygomis yra:

$$\frac{\pi r^2 l}{l^3} = \frac{\pi r^2}{l^2}.$$

Jeigu molekulės greitumas yra u ir vidutinis atokumas tarp dviejų molekulių yra l, tai laikas, per kurį molekulė nukeliauja šitą vidutinį atokumą l bus $t = \frac{l}{u}$. Per šitą laiką $\frac{l}{u}$ proga vienai molekulei susidurti su antra yra $\frac{\pi r^2}{l^2}$. Taigi susidūrimų skaičius vienos molekulės su antra molekule per vieną sekundę bus $\frac{\pi r^2}{l^2} : \frac{l}{u} = \frac{u \pi r^2}{l^3} = k$. Tai ir bus reakcijos greitumo konstanta dujiškoms reakcijoms. Vadinasi, šita konstanta yra susidūrimų skaičius vienos molekulės su antra molekule per 1 sekundę. Ją galima apibrėžti ir kaipo reakcijos greitumą, kada reaguoja tik viena molekulė su antra molekule.

Pritaikysime dabar šituos išvedžiojimus tokioms dujiškoms reakcijoms, kurios neina ligi galo ir baigiasi pusiausvira, t. y. veda prie mišinio, kuriame tam tikroje proporcijoje yra ir reaguojančios medžiagos ir reakcijos produktai, kaip, pavyzdžiui, reakcijoje $A + B \rightleftarrows C + D$. Pažymėsime reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų koncentracijas pusiausviroje iš eilės ženklais C_A, C_B, C_C ir C_D. Tad reakcijos greitumas iš kairės į dešinę pusę bus čia $v_1 = k_1 C_A C_B$. o reakcijos greitumas iš dešinės į kairę pusę bus $v_2 = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$ Bet pusiausviroje reakcijų greitumai ir viena ir antra prasme yra lygūs ($v_1 = v_2$). Todel $k_1 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$. Iš čia seka: $\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$. **Taigi pusiausviros konstanta K yra santykis reakcijų viena ir priešinga prasme greitumų konstantų.**

Paimsime pagaliau painesnį ir bendresnį atsitikimą, kada daugiau kaip viena molekulė vienos medžiagos reaguoja su keleta molekulių antros medžiagos ir duoda keletą naujos medžiagos molekulių. Pavyzdžiui:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \ldots$$

Pažymėsime nurodytų čia medžiagų koncentracijas pusiausviroje iš eilės raidėmis C_{A_1}, $C_{A_2} \ldots C_{A'_1}$, $C_{A'_2} \ldots$ Čia einant viršuj išdėstytais principais reakcijos greitumas iš kairės į dešinę pusę yra $v_1 = k_1 C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \ldots$, o iš dešinės į kairę pusę $v_2 = k_2 C_{A'_1}^{n'_1} \cdot C_{A'_2}^{n'_2} \ldots$. Pusiausviroje šitie greitumai lygūs. Todėl $k_1 C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n'_2} \ldots = k_2 C_{A'_1}^{n'_1} \cdot C_{A'_2}^{n'_2} \ldots$ Iš čia seka:

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_{A'_1}^{n'_1} \cdot C_{A'_2}^{n'_2} \ldots}{C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \ldots}$$

Tokiu būdu statistinės mechanikos metodu gaunama tas pats pusiausviros konstantos reiškinys, kuris yra nustatytas, remiantis pirmuoju ir antruoju termodinamikos dėsniais, visiškai nepriklausomai nuo kinetinių pažiūrų į reakcijų eigą, tai yra, visiškai nepriklausomai nuo reakcijų mechanizmo (žiūr. Fizinė Chemija, I dalis, Termodinamika, 5 §, 86—93 puslap.). Tai yra svarbus dalykas, nes tai stiprina mūsų pasitikėjimą kinetiniai statistiniais metodais.

Reikia, tačiau, turėti galvoje, kad Guldbergas ir Waage 1867 metais davė masių dėsnio dedukciją viršuj išdėstytu kinetiniai statistiniu būdu, o termodinaminis masių veikimo dėsnio pamatavimas įvyko žymiai vėliau.

2 §.

Homogeninė pusiausvira.

Pirmojo tipo dujiškos reakcijos. HJ disocijacija. Bodenšteino darbai. Spaudimo ir temperatūros įtaka pirmojo tipo dujiškų reakcijų pusiausvirai. Metodai pirmojo tipo dujiškų reaakcijų pusiausvirai nustatyti. Antrojo tipo dujiškos reakcijos. Jodo disocijacija. Spaudimo įtaka. Deacono procesas. Kontaktinis procesas sieros rūkščiai gaminti. Metodai dujiškų reakcijų antrojo tipo pusiausvirai nustatyti. Pirmojo ir antrojo tipo reakcijų įtaka pusiausvirai, pridedant indiferentiškų dujų, vieną iš reaguojančių medžiagų ir vieną iš reakcijos produktų.

Visokios dujos sudaro homogeninius mišinius, lygiai kaip skysti ir kieti tirpalai. Taigi, nagrinėdami tokiose sistemose pusiausvirą, mes turėsime darbo su vadinama homogenine pusiausvira. Be to, nagrinėdami šitą homogeninę pusiausvirą, mes eliminuosime iš pradžios gravitacijos jėgas, paviršio įtempimo ir kapiliarines jėgas ir elektrostatinio ir magnetinio laukų įtaką. Pradėsime nuo nagrinėjimo pusiausviros dujiškose sistemose ir duosime čia keletą klasiškų pavyzdžių, kurie turi didelės teorinės ir praktiškos reikšmės.

Klasiškas homogeninės pusiausviros pavyzdys yra jodo vandenilio disocijacija. $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$.

Šita reakcija iš pradžios buvo ištirta prancūzo Lemoine, o paskiau vokiečių fiziko-chemiko Bodenšteino ir jo mokinių. Pažymėsime disocijacijos laipsnį ženklu x. Tai reiškia, kad tokia trupmena kiekvienos jodo vandenilio gr. mol. disocijuota. Jeigu 1 gr. mol. HJ būtų pilnai disocijuota, tai ji duotų ½ gr. mol. vandenilio ir ½ gr. mol. jodo. Kadangi disocijuota tik x dalis HJ, tai turėsime iš vienos molekulės HJ $\frac{x}{2}$ gr. mol. vandenilio ir tiek pat gr. mol. jodo. Bet mes parašėme reakciją, paėmę dvi gr. mol. HJ. Todėl turėsime $\frac{2 \cdot x}{2} = x$ gr. mol. H

ir tiek pat gr. mol. J_2, o nedisocijuotų HJ molekulių bus 2 (1—x). Tegu pusiausviros mišinys užima tūrį v cm.$_3$. Tad koncentracija H_2 mišinyje bus $\frac{x}{v}$, koncentracija J_2 bus $\frac{x}{v}$ ir koncentracija HJ $\frac{2(1-x)}{v}$. Taigi, taikydami masių veikimo dėsnio formulę, mes gausime HJ disocijacijos konstantai tokią lygtį:

$$K = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\left[\frac{2(1-x)}{v}\right]2} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$$

Šitoje pusiausviros konstantos formulėje nefiguruoja tūris, tai reiškia, kad pusiausviros konstanta nepareina nuo tūrio ir kad aktingas mases galima pakeisti tūriais. Tai liečia visas tas reakcijas, kurioms vykstant, molekulių skaičius nesikeičia (vadinasi, ir tūris nesikeičia, nes tūris visuomet yra proporcingas molekulių skaičiui, esant nuolatiniam spaudimui). Visos tokios dujiškos reakcijos vadinamos pirmojo tipo reakcijomis.

Norėdamas patikrinti masių veikimo dėsnį HJ disocijacijai, Bodenšteinas, pirmiausia pasirėmęs viršuj duota pusiausviros konstantos, arba, kaip ji čia vadinama, disocijacijos konstantos formule, surado tą disocijacijos konstantą tokiu būdu. Jis paėmė tam tikrą jodo vandenilio tūrį prie tam tikro spaudimo užlydytame stiklo vamzdyje, arba užlydytame stiklo rutuliuke, ir laikė tokį vamzdį arba verdančio gyvsidabrio garuose arba verdančios sieros garuose pakankamai ilgai, norėdamas pasiekti pusiausvirą. Turint galvoj, kad pusiausvira smarkiai pareina nuo temperatūros, vamzdys arba rutuliukas su disocijacijos produktais buvo staiga ataušintas įmerkiant jį į šaltą KOH tirpalą. Šita procedūra vadinama mišinio atšaldymu, arba užgrūdymu. Pakankamai pažeminus mišinio temperatūrą, reakcijos mišinyje viena ir antra prasme vyksta labai lėtai, ir vadinasi pasiekta prie aukštos temperatūros pusiausvira bus kaip ir užfiksuota.

Nulaužus įmerkto į KOH tirpalą vamzdžio, arba rutuliuko, snapą, likučiai nedisocijuoto HJ, lygiai kaip ir disocijacijos produktas J_2 bus absorbuoti KOH, o H_2 galima surinkti eudiometre ir tuo būdu nustatyti jo tūrį. Vandenilio tūris bus toks

Mokslinė 183624

pat, kaip ir jodo tūris, nes disocijuojant HJ, tos dvi medžiagos susidaro ekvimolekuliniais santykiais. Reikia dar kiekvienam chemikui ir fizikui žinomu būdu nustatyti vamzdžio tūrį, arba rutulio tūrį, kuriame vyko disocijacija. Žinant visą vamzdžio, arba rutuliuko tūrį ir susidariusio vandenilio tūrį, galima apskaityti disocijacijos laipsnį x ir disocijacijos konstantą K sulig viršuj duota formule.

Tokiu būdu Bodenšteinas temperatūrai 357°C. (verdančio gyvsidabrio garai) nustatė $x = 0{,}1946$, o temperatūrai 448°C. (verdančios sieros garai) $x = 0{,}2198$. Iš šitų disocijacijos laipsnių apskaitytos sulig viršuj duota formule tokios disocijacijos konstantos: temperatūrai 357°C. $K = 0{,}01494$, o temperatūrai 448°C. $K = 0{,}01984$.

Masių veikimo dėsniui patikrinti Bodenšteinas sekė adverniška reakciją, išeidamas iš vandenilio ir jodo: $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$. Pažymėsime mišinio tūrį raide v ir tegu iš pradžios paimti kiekiai a ir b jodo ir vandenilio. Tegu pusiausviroje susidaro jodo vandenilio kiekis 2c. Šitame HJ susidaryme vienodai dalyvauja jodas ir vandenilis. Todėl, jeigu mes iš pradžios turėjome jodo kiekį a, tai pasiekus pusiausviros jodo kiekis bus $a - c$ ir vandenilio kiekis bus $b - c$. Taigi jodo, vandenilio ir jodo-vandenilio koncentracijos pusiausviroje bus iš eilės:

$$\frac{a-c}{v}, \quad \frac{b-c}{v} \text{ ir } \frac{2c}{v}$$

ir pusiausviros konstanta:

$$K = \frac{\frac{a-c}{v} \times \frac{b-c}{v}}{\frac{4c^2}{v^2}} = \frac{(a-c)\,(b-c)}{4c^2}.$$

Išsprendę šitą lygtį c atžvilgiu, gausime:

$$c = \frac{a+b}{2(1-4K)} - \sqrt{\frac{(a+b)^2}{4(1-4K)^2} - \frac{ab}{1-4K}}$$

Taigi, žinant disocijacijos konstantą K ir jodo ir vandenilio pradžios kiekius a ir b, galima apskaityti HJ kiekį c.

Patys Bodenšteino bandymai buvo atlikti taip: buvo paimta visa eilė rutuliukų 15 cm.^{3} tūrio ir 0° temperatūra ir normaliniu atmosferos spaudimu tie rutuliukai buvo pripildyti jodo ir vandenilio įvairios sudėties mišiniu ir buvo užly-

dyti. Paskui tie visi rutuliukai buvo laikomi tam tikrą laiką temperatūroje 357°C. Pasiekus pusiausvirą, jie visi buvo staiga ataušinti ir ką tik nurodytu būdu buvo padaryta analizė jų turinio ir iš tos analizės surastas jodo-vandenilio kiekis 2c ir sulygintas su tuo pačiu kiekiu 2c, apskaitytu sulig paskutine formule.

Panaši bandymų eilė buvo atlikta ir temperatūra 448°C. Sekančios dvi lentelės rodo, kaip sudera eksperimentų ir apskaitymų daviniai. Šitose lentelėse a, b ir 2c reiškia atatinkamų medžiagų cm.^{3} skaičių (anksčiau paaiškinta, kodėl čia kiekius galima pakeisti tūriais).

Reakcijos temperatūra = 357°C., x = 0,1946 ir K = 0,01494.

a (J)	b (H)	2 c (HJ) analize nustatyt.	2 c (HJ) apskaityta
2,59	6,63	4,98	5,02
5,71	6,22	9,55	9,60
10,40	6,41	11,88	11,68
26,22	6,41	12,54	12,34

Reakcijos temperat. = 448°C., x = 0,2198, K = 0,01984.

a	b	2 c analize nustatyta	2 c apskaityta
2,94	8,10	5,64	5,66
5,30	7,94	9,49	9,52
9,27	8,07	13,47	13,34
14,44	8,12	14,93	14,82

Šitos dvi lentelės rodo, kad eksperimentų ir apskaitymų daviniai sudera itin gerai ir todėl paminėti čia Bodenšteino ir jo mokinių darbai laikomi klasišku masių veikimo dėsnio įrodymu.

Tokios pat rūšies yra disocijacijos $2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$ ir $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$. Jos irgi ištirtos Bodenšteino 1904 m., bet smulkiau mes jų čionai neliesime. Paminėti verta dvi panašios rūšies reakcijos, kurios turi šiandien didelės techniškos reikšmės, būtent:

1) $CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO$; 2) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$.

Pirmoji reakcija sudaro pagrindą vandens dujų gamybai (geras kuras iš blogo kuro) ir jau smulkiau apsvarstyta Fizinės Chemijos I-je dalyje, Termodinamikoje, 5 §, 102—104 psl.

Antroji reakcija sudaro pagrindą oro azoto fiksavimui, kitaip sakant, azoto rūkšties gamybai iš oro. Šita reakcija ma-

sių veikimo dėsnio atžvilgiu ištirta Nernsto 1906 metais. Jau senai buvo žinoma, kad Volto lanko liepsnoje azotas dega ir duoda azoto oksidą, bet žemesnėmis temperatūromis tasai azoto oksidas disocijuoja. Turint galvoje, kad salietros klodai žemėje (ypač kali salietros arba čili salietros) dėl gausingo salietros vartojimo žemės ūkio reikalams kaipo trąšos ir dažų ir sprogstamų medžiagų gamybai gali būti išsemti, dar prieš didįjį karą buvo daromos pastangos gaminti azoto rūkštį iš oro, nes, praktiškai imant, azoto ir deguonies kiekiai ore yra neišsemiami, ir todėl sudaro nieko nekainojančią žalią medžiagą; kainoja tiktai elektros energija, reikalinga šitai gamybai. Didžiojo karo metu šitas klausimas pasidarė labai opus Vokietijai, kuri buvo Anglijos laivyno atkirsta nuo salietros kasyklų ir todėl didžiojo karo metu Vokietijoje azoto gamyba iš oro išsivystė labai plačiai.

Pusiausviros konstanta azoto oksidacijai atrodo taip: $K=\frac{[NO]^2}{[N_2]\times[O_2]}$. Čia kvadratiniuose skliaustuose pažymėtos reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų koncentracijos. Ore mes turime 79% azoto ir 21% deguonies tūrio atžvilgiu. Tegu pasiekus pusiausvirą tam tikra temperatūra azoto oksido kiekis bus x skaitant cm.^{3}. Tad pusiausviros konstanta tokiomis sąlygomis bus: $K=\frac{x^2}{\left(79-\frac{x}{2}\right)\left(21-\frac{x}{2}\right)}$

Šitą konstantą K įvairioms temperatūroms Nernstas nustatė sekdamas tiesioginės ir adverniškos reakcijos greitumus šitomis temperatūromis. Mes jau žinome, kad pusiausviros konstanta $K=\frac{k_1}{k_2}$. k_1 yra azoto oksido susidarymo greitumo konstanta, o k_2 azoto oksido disocijacijos greitumo konstanta. Žinant konstantą K iš paskutinės formulės šitai konstantai apskaitoma x.

Antra vertus, jeigu mes žinome pusiausviros konstantą, sakysime temperatūrai T_0, tai remiantis van't Hoffo izochora integruotoje formoje mes galime apskaityti pusiausviros konstantą kitai temperatūrai T_1 ir iš šitos pusiausviros konstantos sulig paskutine formule vėl apskaityti kiekį x cm.^{3}.

Van't Hoffo izochora duoda tokius santykius:

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$ ir integruotoje formoje: $\ln K_1 - \ln K_0 = \frac{Q_v}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)$ (žiūr. Termodinamika, 5 §, 97, 101 pusl.).

Jeigu mes žinome dvi konstantas, nustatytas dviem temperatūrom iš tiesioginės ir adverniškos reakcijų greitumų šitom dviem temperatūrom, tai, remdamiesi integruota van't Hoffo izochora, galime apskaityti reakcijos šilimą Q_v. Suradus gi šitą šilimą ta pačia integruota izochora pasinaudosime apskaitymui pusiausviros konstantos K ir azoto oksido išėjimo įvairiomis temperatūromis. Sekanti lentelė duoda davinius, gautus Nernsto tokiais apskaitymais ir tiesioginiais bandymais.

Temperatūra	% NO apskait.	% NO band. nustat.
1811°	0,35	0,37
1877°	0,43	0,42
2033°	0,67	0,64
2195°	0,98	0,97
2580°	2,02	2,05
2675°	2,35	2,23

Išėjimas neperdidelis: temperatūra apie 2500° tiktai 2%. Bet vis dėlto, turint nieko nekainojančią žalią medžiagą ir naudojantis pigia elektros energija, gauta iš baltos anglies, arba iš vandens jėgos, azoto oksido gamyba gan plačiai varoma Skandinavijoje, Vokietijoje ir Suvienytose Valstybėse. Aukštos temperatūros krosnys arba Volto lanko krosnys turi būti tokios konstrukcijos, kad liepsna būtų plona ir didelio ploto ir kad susidaręs aukštoje temperatūroje azoto oksidas NO tuojau išeitų iš aukštos temperatūros sferos, taptų staiga ataušintas ir tokiu būdu jo skilimas sustabdytas. Žemesnioms temperatūroms kontakte su oro deguonim vyksta tolimesnė reakcija $2NO + O_2 = N_2O_4$. Gautas azoto dvioksidas leidžiamas į absorbcijos indus su šarmais, kur jis virsta salietra.

Nernsto ir kitų mokslininkų vėlesni tyrinėjimai parodė, kad kalbamoji reakcija pareina ne tik nuo aukštos temperatūros, bet ir nuo elektros išlydžių įtakos. Svarbu pabrėžti tai, kad šita gamyba praktiškai išsivystė tik tada, kada buvo nuodug-

niai ištirta šitos reakcijos pusiausvira priklausomybėje nuo temperatūros ir nuo elektros išlydžių.

Visoms čia paminėtoms reakcijoms pirmojo tipo pusiausviros konstanta išreiškiama tuo pačiu skaičiu, vistiek ar ji bus išreikšta koncentracijomis ar parcialiniais spaudimais. Išreikšdami reakcijos $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ konstantą parcialiniais spaudimais, turėsime: $K_p = \frac{p^2_{NO}}{p_{N_2} \cdot p_{O_2}}$.

Bet $p_{NO} = k \cdot C_{NO}$, $p_{N_2} = k \cdot C_{N_2}$ ir $p_{O_2} = k\, C_{O_2}$.

$$\text{Taigi } K_p = \frac{k^2\, C^2_{NO}}{kC_{N_2} \cdot kC_{O_2}} = \frac{C^2_{NO}}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}} = K_C.$$

Iš čia seka, kad dujiškų reakcijų pirmojo tipo pusiausviros konstanta ir disocijacijos laipsnis nepareina nuo mišinio spaudimo. Jeigu mes, sakysime, sumažinsime spaudimą n sykių, tai koncentracijos ir visi parcialiniai spaudimai sumažės n sykių ir todėl santykis koncentracijų sandaugų, t. y. pusiausviros konstanta pasiliks be atmainos. Padidinus visą spaudimą n sykių, mes n sykių padidinsime kiekvieną parcialinį spaudimą ir, vadinasi, n sykių padidinsime visų medžiagų mišinyje koncentracijas. Taigi skaitiklyje turėsime n tam tikrame laipsnyje ir vardiklyje n tam pačiam laipsny ir todėl gausime tą patį santykį kaip buvo iš pradžios.

Bodenšteinas ir jo mokiniai patikrino šitas išvadas dėl HJ disocijacijos, nustatydami disocijacijos laipsnį įvairiems spaudimams (čia kalbama apie viso mišinio spaudimą).

visas spaud. P atmosfer.	0,5	1,0	1,5
disociacijos laipsn. x	0,2019	0,2143	0,2225.

X turėtų būti tas pats prie visokių spaudimų, bet jis čia aiškiai auga kylant spaudimui. Tai yra išdava indo šonų įtakos: indo medžiaga žymiai absorbuoja dujas ir tokiu būdu yra priežastimi apsilenkimo su masių veikimo dėsnio išvadomis. Negalima turėti indo, kurio medžiaga neabsorbuotų dujų.

Užtat HJ disocijacijos konstanta $K = \frac{x^2}{4(1-x)}$ smarkiai pareina nuo temperatūros, kaip rodo ši lentelė:

T (absol. temperat.)	x	K
553	0,17803	0,01172
633	0,19700	0,01504
733	0,22535	0,02115
793	0,24483	0,02625

Taigi pakilus temperatūrai 240° disocijacijos konstanta K darosi daugiau kaip dusyk didesnė. Tai reiškia, kad čionai temperatūros įtaka į disocijacijos greitumą yra smarkesnė, kaip į asocijacijos greitumą, nes jeigu greitumas ir tiesioginės ir adverniškos reakcijų būtų paliestas temperatūros vienodai, tai santykis $\frac{k_1}{k_2} = K$ pasiliktų be atmainos. Taigi šitai reakcijai ir aplamai panašioms reakcijoms disocijacijos laipsnis smarkiai auga su temperatūra. Vadinasi, pakankamai aukštai pakėlus temperatūrą galima praktiškai pasiekti pilną disocijaciją ir uždarame inde.

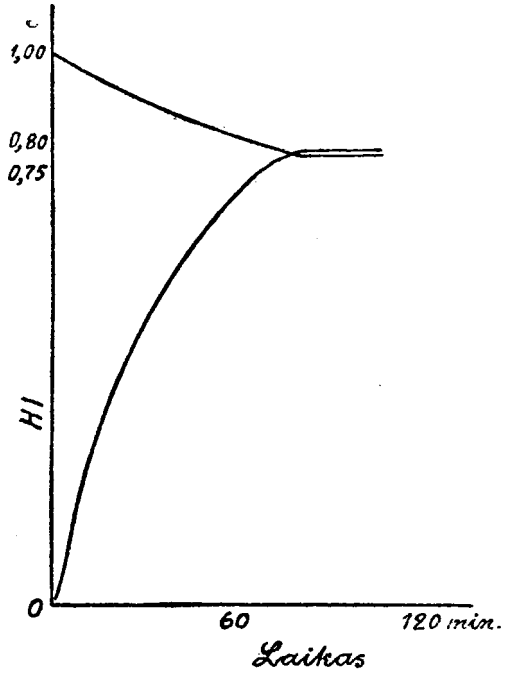
Iš Bodenšteino ir jo mokinių tyrinėjimų seka, kad disocijacija HJ pasiekia pusiausvirą (arba asocijacija vandenilio ir jodo) temperatūra 250°C per kelius mėnesius, temperatūra 350° per kelias dienas ir temperatūra 440° per kelias valandas. Taigi čia temperatūros įtaka į reakcijos greitumą labai ryški.

Sekant pirmojo tipo dujiškų reakcijų eigą ir nustatant joms pusiausviros padėtį, vartojama trys metodai: 1) statinis, 2) dinaminis ir 3) kinetinis, arba netiesioginis.

Statinio metodo esmė išdėstyta jau anksčiau kalbant apie Bodenšteino bandymus, kurie liečia HJ disocijaciją ir $H_2 + J_2$ asocijaciją. Eilė stiklo vamzdžių arba stiklo rutuliukų užpildoma HJ, sakysime, prie ¼, ½, 1, 2 ir ft. atmosferų spaudimų. Šitų vamzdžių, arba rutuliukų, tūris apie 15 cm.³. Tokie vamzdžiai, arba rutuliukai, šildomi tynėse įvairių temperatūrų tam tikrą laiką ir paskui, kaip jau pirmiau pasakyta, daroma mišinio analizė absorbuojant KHO tirpalu HJ ir J_2 ir nustatant H_2 tūrį eudijometru, arba dar geriau — Hempelio pipete.

Kita panašių rutuliukų, arba vamzdžių, eilė pripildoma H_2 ir J_2 įvairios sudėties mišiniais ir, užlydinus rutuliukus, arba vamzdžius, jie laikomi tam tikrą laiką irgi įvairių temperatūrų tynėse. Taigi šituo metodu pusiausviros padėtis pasiekiama, taip sakant, iš abiejų galų, išeinant iš disocijuojančios medžiagos ir iš disocijacijos produktų. Ir vienu ir kitu atveju,

prieš atliekant pusiausviros mišinio cheminę analizę, reikia staiga ataušinti, kitaip sakant, užgrūdyti rutuliukus su mišiniais, kad kiek galima daugiau sumažinti tiesioginės ir adverniškos reakcijų greitumus ir tuo būdu fiksuoti pusiausviros padėtis, pasiekta prie tam tikros temperatūros.



1a pieš.

1a piešinys grafiškai atvaizduoja tiesioginės ir adverniškos reakcijų eigą, remiantis Bodenšteino bandymais, liečiančiais HJ. Čia abscisėmis atidėtas laikas minutėmis, o ordinatomis kiekis likusio HJ, jeigu išeinama iš HJ (viršutinė kreivoji), arba susidariusio HJ kiekis, jeigu išeinama iš H_2 ir J_2 mišinio. Kreivės čia atvaizduoja ne pusiausviros padėtį, o tiesioginės ir adverniškos reakcijų eigą, būtent, abidvi kreivės rodo, kad iš pradžios ir tiesioginė ir adverniška reakcija vyksta itin smarkiai, bet artinantis prie pusiausviros padėties abiejų reakcijų greitumas mažėja ir pagaliau abidvi kreivės susilieja, kada greitumas abiejų reakcijų išsilygina. Tada mes turime pusiausvirą.

Šita diagrama liečia reakcijų eigą temperatūra 448° ir rodo, kad šita temperatūra apie *22%* HJ yra disocijuota.

Dinaminis metodas ypatingai tinka visais tais atvejais, kada tenka sekti dujiškas reakcija labai aukštomis temperatūromis. Tasai metodas yra toks: dujų mišinys, varomas mažesniu ar didesniu greitumu per porcelano arba kitos kokios medžiagos vamzdžius, kuri gali išlaikyti aukštą temperatūrą (taigi per tokį vamzdį galima varyti arba HJ — tada mes seksime disocijaciją, arba mišinį $H_2 + J_2$ — tada mes seksime asocijaciją). Vamzdys palaikomas nuolatinėje aukštoje temperatūroje, dažniausiai kaitinant jį elektriškai (vadinasi, kaitinant jį elektros krosnyje). Išėjus dujų mišiniui iš vamzdžio, jis tuojau staiga ataušinamas, kad užfiksavus pasiektą vamzdyje aukšta temperatūra padėtį. Šita ataušinimo, arba užgrūdymo operacija turi čionai dar didesnės reikšmės, kaip vartojant statinį metodą, nes čionai mes turime darbo su reakcijomis žymiai aukštesnėmis temperatūromis ir todėl lėtas perėjimas į paprastas temperatūras čionai smarkiau pakeistų pasiektą padėtį. Be to, varant reakcijas dinaminiu metodu, tenka naudotis katalizatoriais, todėl kad dujų mišinys pasilieka vamzdyje aplamai trumpą laiką ir be katalizatoriaus mes čia gautume mažas medžiagines atmainas. Reikia tačiau surasti tokį katalizatorių, kuris vienodai pagreitina kaip tiesioginę, taip ir advernišką reakciją, nes tik tokiomis sąlygomis santykis $\frac{k_1}{k_2} = K$ nepasikeis. Dažnai, kaip įrodė Bodenšteinas, pati vamzdžio medžiaga veikia jau kaip katalizatorius. Bet visais atvejais tinka kaip katalizatoriai platinos ir jai giminingų metalų smulkūs milteliai arba geležis ir nikelis miltelių pavidale. Reikia tik, kad medžiaga, vartojamoji kaip katalizatorius, būtų švari.

Kinetinis arba netiesioginis metodas pusiausviros konstantai nustatyti yra toks: sekami atskirai tiesioginės ir adverniškos reakcijos greitumai ir nustatomos greitumo konstantos k_1 ir k_2 abiem reakcijom. Šitų konstantų santykis ir yra pusiausviros konstanta. Nustatant šitas greitumo konstantas, reikia tat atlikti kiek galima tiesioginės ir adverniškos reakcijų pradžioje, nes, kaip mes pamatysime vėliau, kinetikos skyriuje, dauguma reakcijų pasižymi komplikacijomis, kurios pa-

sireiškia artinantis reakcijoms prie galo arba net ir anksčiau.

Užsiimsime dabar dujiškomis reakcijomis antrojo tipo. Tai yra tokios reakcijos, kurioms vykstant molekulių skaičius keičiasi. Vadinasi, mišinio tūris keičiasi esant nuolatiniam spaudimui. Duosime čia keletą tokių reakcijų pavyzdžių:

1) $J_2 \rightleftarrows J + J$ (tikra disocijacija), arba $Br_2 \rightleftarrows Br + Br$, arba $Cl_2 \rightleftarrows Cl + Cl$;
2) $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$;
3) $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$;
4) $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$;
5) $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$;
6) $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$;
7) $O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$;
8) $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$;
9) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$.

Kai kurios iš tų reakcijų, kaip, sakysime, 7, 8 ir 9 turi didelės techniškos reikšmės (chloro, sieros rūkšties ir amoniako gamyba).

Kadangi panašiose reakcijose, esant nuolatiniam spaudimui, keičiasi tūris, tai tokioms reakcijoms charakteringas yra mišinio tankumo mažėjimas arba didėjimas. Taigi eiga tokių reakcijų galima sekti matuojant tankumas ta ar kita temperatūra ir sulyginant šitą tankumą su normaliniu tankumu ta pačia temperatūra. Norint gauti šitą normalinį tankumą aukštesne temperatūra, reikia jis pirmiausia nustatyti žemesne temperatūra. Pavyzdžiui, N_2O_4 temperatūromis žemiau nulio praktiškai visiškai nedisocijuotas. Taigi šitai medžiagai mes galime nustatyti normalinį tankumą žinomais metodais, sakysime, temperatūra — 10° ir apskaityti, koksai turi būti normalus tos pačios medžiagos tankumas, sakysime, temperatūra 100°, kada ta pati medžiaga jau gangreit yra pilnai disocijuota. Tokį apskaitymą mes darome remdamies Gay-Lusako dėsniu, kuris liečia dujų išsiplėtimą. Antra vertus, mes galime tiesiogiai išmatuoti kalbamų dujų tankumą temperatūra 100° ir tokiu būdu nustatyti santykį tarp sumažinto dėl disocijacijos tankumo ir vadinamo normalinio tankumo (t. y. tokio tankumo, kuris būtų nėsant disocijacijos).

Pažymėsime šitą normalinį apskaitytą medžiagos tankumą bet kuria temperatūra T ženklu δ, o anormalinį suma-

žintą tankumą ta pačia temperatūra (vadinasi, išmatuotą tankumą) ženklu Δ. Paimsime kaipo pavyzdį tokią reakciją: $A \rightleftarrows B + C$. Pažymėsime disocijacijos laipsnį α. Tada iš kiekvienos gr. mol. A susidarys α gr. mol. B ir α gr. mol. C ir pasiliks $1 - \alpha$ gr. mol. A. Taigi įvykus disocijacijai, vietoj 1 gr. mol. mes turėsime $1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$ gr. mol. Tūriai yra tiesioginiai proporcingi molekulių skaičiams, o tankumai, atvirkščiai, proporcingi tūriams. Taigi mes turėsime:

$$\frac{\Delta}{\delta} = \frac{1}{1+\alpha} \text{ arba } \alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}$$

Pažymėsime mišinio tūrį raide v. Tad medžiagos A koncentracija bus $\frac{1-\alpha}{v}$, medžiagos B $\frac{\alpha}{v}$ ir medžiagos C $\frac{\alpha}{v}$. Taikydami veikiančių masių dėsnį mes gausime:

$$K_c = \frac{\left(\frac{\alpha}{v}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}.$$

Vadinasi, turint reikalo su panašiomis reakcijomis mums pakanka žinoti normalinį medžiagos tankumą ir nustatyti anormalinį, sumažintą medžiagos tankumą, kad galima būtų surasti disocijacijos laipsnį α ir disocijacijos konstantą K_c (čia šita konstanta žymima ženklu c, nes ji čia išreikšta koncentracijų santykiais. Mes tuoj pamatysime, kad išreiškiant tokioms reakcijoms konstantą parcialiniais spaudimais gaunama kitas dydis).

Šitą konstantą K_c galima išreikšti pagalba viso dujų mišinio spaudimo P. Pažymėsime reakcijai $A \rightleftarrows B + C$ (binarinė reakcija) pusiausviros parcialinius spaudimus medžiagoms A, B ir C iš eilės ženklais p_A, p_B ir p_C. Tad $p_B = p_C$ ir $P = p_A + p_B + p_C$. Parcialiniai spaudimai proporcingi koncentracijoms. Taigi $\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A}{p_C} = \frac{\frac{1-\alpha}{v}}{\frac{\alpha}{v}} = \frac{1-\alpha}{\alpha}$. Iš čia seka: $\frac{p_A}{p_A + p_B + p_C} = \frac{1-\alpha}{1-\alpha+2\alpha} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ arba $\frac{p_A}{P} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ arba $p_A = P \cdot \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$. Kadangi $\alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}$, tai $p_A = P\left(\frac{2\Delta}{\delta} - 1\right)$. Tokiu pat būdu mes

gausime: $p_B = p_C = p_A\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = P\frac{\alpha}{1+\alpha} = P\left(1-\frac{\Delta}{\delta}\right)$.

Taigi išreikšdami pusiausviros konstantą parcialiniais spaudimais, mes gausime tokią lygtį:

$$K_p = \frac{p_B \cdot p_c}{p_A} = \frac{P(\delta-\Delta)^2}{\delta(2\Delta-\delta)}.$$

Šitoje lygtyje turime reikalo tiktai su visu mišinio spaudimu, su to mišinio tankumu Δ tam tikra temperatūra T ir su normaliniu medžiagos tankumu δ ta pačia temperatūra T. Visi šitie dydžiai sulyginti lengvai gali būti išmatuoti arba apskaityti.

Grįždami prie reakcijos $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ pusiausviros koncentracijas pažymėsime iš eilės ženklais $C_{N_2O_4}$ ir C_{NO_2} ir parcialinius spaudimus, esant pusiausvirai, iš eilės ženklais $p_{N_2O_4}$ ir p_{NO_2}. Tad $K_c = \frac{(C_{NO_2})^2}{C_{N_2O_4}}$ ir $K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}}$. Bet $p_{NO_2} = k \cdot C_{NO_2}$ ir $p_{N_2O_4} = k \cdot C_{N_2O_4}$. Todėl $K_p = \frac{k^2 C^2_{NO_2}}{k \cdot C_{N_2O_4}} = k \cdot K_c (k = RT)$. Tai toksai yra santykis šitoms reakcijoms pusiausviros konstantų K_p, išreikštos parcialiniais spaudimais, ir K_c, išreikštos koncentracijomis. Santykis tarp šitų dviejų konstantų nustatytas jau ir „Termodinamikoje“ (žiūr. 5 §, 105—108 pusl.). Priminsime, kad dujiškoms pirmojo tipo reakcijoms nėra skirtumo tarp K_p ir K_c.

Šitas konstantas K_p ir K_c galima išreikšti dar paprasčiau, jeigu mes turime reikalo su tokia disocijacija, kurios laipsnis yra labai mažas, kaip pav. vandens garų disocijacija: $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$. Temperatūroj 1300° disocijacijos laipsnis čia yra trupmena $29 \cdot 10^{-6}$ arba nuošimčiais tik $29 \cdot 10^{-4}$, o temperatūroj 2500° disocijacija yra vis dar mažesnė kaip 1%. Pažymėsime disocijocijos laipsnį šitai reakcijai ženklu x ir tegu mes turime iš viso n gr. mol. vandens garų. Tada nx gr. mol. vandens garų disocijuota ir pasilieka nedisocijuota n — nx. Taigi vandens garų koncentracija pusiausviros mišinyje yra $\frac{n-nx}{v}$ jeigu mes ženklu v pažymėsime viso mišnio tūrį. Kiekviena vandens molekula duoda 1 molekulą vandenilio ir ½ molekulos deguonies. Taigi iš nx molekulų vandens garų

gausime nx molekulų vandenilio ir $\frac{nx}{2}$ molekulų deguonies. Vadinasi, H_2 koncentracija pusiausviros mišinyje bus $\frac{nx}{v}$ ir O_2 koncentracija $\frac{nx}{2v}$. Taigi vandens disocijacijos konstanta

$$K_c = \frac{\frac{n^2x^2}{v^2} \cdot \frac{nx}{2v}}{\frac{n^2(1-x)^2}{v^2}} = \frac{nx^3}{2v(1-x)^2}.$$

Bet, kadangi čia disocijacijos laipsnis x labai mažas, tai visą dujiško mišinio spaudimą P mes čia galime laikyti vandens garų spaudimu, ir todėl galime parašyti lygtį: $Pv = nRT$. Iš čia seka $v = \frac{nRT}{P}$. Taigi pakeisdami v pusiausviros konstantos lygtyje, mes gausime:

$$K_c = \frac{Pnx^3}{2nRT(1-x)^2} = \frac{Px^3}{2RT(1-x)^2}.$$

arba atmesdami x kaipo labai mažą dydį sulyginus su vienetu, pagaliau gausime: $K_c = \frac{Px^3}{2RT}$.

Pažymėsime pusiausviros mišinio komponentų parcialinius spaudimus iš eilės ženklais P_{H_2}, P_{O_2} ir P_{H_2O} ir koncentracijas ženklais C_{H_2}, C_{O_2} ir C_{H_2O}. Išreikšdami pusiausviros konstantą vandens disocijacijos parcialiniais spaudimais, mes turėsime: $K_p = \frac{P^2_{H_2} \cdot P_{O_2}}{P^2_{H_2O}}$. Bet $P_{H_2} = RT \cdot C_{H_2}$, $P_{O_2} = RTC_{O_2}$ ir $P_{H_2O} = RTC_{H_2O}$. Taigi $K_p = \frac{(RT)^2 C^2_{H_2} \cdot RTC_{O_2}}{RT^2 \cdot C^2_{H_2O}} = RT\frac{C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{H_2O}} = RTK_c$. Bet $K_c = \frac{Px^3}{2RT}$, todel $K_p = RT\frac{Px^3}{2RT} = \frac{Px^3}{2}$.

Jeigu mes sekame vandens garų disocijaciją spaudimu P = 1 atmosfera, tai $K_p = \frac{x^3}{2}$. Taigi mes čia gauname labai paprastus santykius tarp disocijacijos konstantos K_p ir disocijacijos laipsnio x.

Susipažinsime dabar kiek smulkiau su kai kuriomis iš viršuj paminėtų reakcijų, pradėdami nuo disocijacijos $J_2 \rightleftarrows J + J$.

Šita disocijacija ištirta Bodenšteino ir Starko tarp 800 ir 1200°, vartojant kvarco indus (kad išlaikytų aukštas temperatūras) ir matuojant spaudimą kvarco manometru (t. y. Burdono manometru su kvarco spyruokle).

Išreiškiant šitai reakcijai pusiausviros konstantą parcialiniais spaudimais, turime: $K_p = \frac{p_J^2}{p_{J_2}}$. Duodame čia keletą Bodenšteino davinių, kurie rodo, kaip keičiasi disocijacijos konstanta K_p kylant temperatūrai.

t (temperat.)	K_p
800°	0,0114
900°	0,0474
1000°	0,165
1100°	0,492
1200°	1,23

Taigi pakilus temperatūrai 400° disocijacijos konstanta čia padidėjo daugiau kaip 100 sykių.

Mes jau pirmiau matėme, kad disocijacijos laipsnis ir disocijacijos konstanta pirmojo tipo reakcijoms nepareina nuo išorinio spaudimo (kitaip sakant, nepareina nuo viso pusiausviros mišinio spaudimo). Tuo tarpu reakcijoms antrojo tipo, kaip $J_2 \rightleftarrows J + J$ visas spaudimas P turi įtakos į disocijacijos laipsnį. Tai suprantama išeinant iš kinetinių sumetimų. Mes galime priimti, kad skilimas jodo molekulės į atomus nepriklauso nuo to, ar yra dar kitos jodo molekulės, ar ne. Kitaip sakant, kiekviena jodo molekulė skyla visiškai nepriklausomai nuo kitų molekulių. Tuo tarpu priešinga reakcija, t. y. susijungimas jodo atomų į molekulę pareina nuo susidūrimų tarp atomų. Taigi jodo atomų susijungimas eis juo sparčiau, juo daugiau bus susidūrimų tarp tų atomų per tam tikrą laikotarpį, o tokių susidūrimų bus juo daugiau, juo daugiau bus jodo atomų tūrio vienete. Taigi padidinę, sakysime, spaudimą dusyk, mes nepaveiksime jodo molekulių skilimą, bet mes padidinsime dusyk susidūrimų skaičių tarp jodo atomų ir todėl priversime daugiau jodo atomų susijungti. Taigi didindami spaudimą, mes mažinsime jodo atomų skaičių ir atatinkamai didinsime jodo molekulių skaičių, vienu žodžiu, varysime disocijaciją atgal. Tie patys sumetimai rodo, kad sumažinus spaudimą disocijacijos laipsnis padidės (kitaip sakant, sumažinę

spaudimą, mes sumažinsime ir jodo atomų asocijaciją). Taigi relatyviai padidinsime jodo molekulių disocijaciją.

Prie tokių pat išvadų mes prieisime ir taikydami Le Chatelier'o—Braun'o principą, kaip jau mes matėme „Termodinamikoje", 4 §, 83—85 pusl. Bet nereikia užmiršti, kad disocijacijos konstanta, ar ji bus išreikšta koncentracijomis, ar parcialiniais spaudimais, nepareina nuo spaudimo. Jeigu gi pusiausviros konstanta bus išreikšta Planko būdu, t. y. frakcijomis pusiausviros dalyvių visų pusiausviroje esančių molekulių atžvilgiu, jeigu vienu žodžiu pusiausviros konstanta bus išreikšta frakcinėmis koncentracijomis, tai antrojo tipo reakcijoms šita pusiausviros konstanta pareina nuo spaudimo. Bet pirmojo tipo reakcijoms ir taip išreikšta konstanta nepareina nuo spaudimo. Termodinamika nustato santykius tarp išreikštos frakcinėmis koncentracijomis pusiausviros konstantos ir spaudimo (žiūr. 5 §, 105—107 pusl.).

Iliustruoti šitoms išvadoms pasinaudosime Nernsto daviniais disocijacijai $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ temperatūra 49,7°C.

P (spaudim.)	(išmatuotas tankumas)	(disoc. laipsn.)	K_p
0,0 m/m		1 (pilna disoc.)	—
26,8 „	1,663	0,930	106
93,75 „	1,788	0,789	112
182,69 „	1,894	0,690	124
261,37 „	1,963	0,630	130
497,75 „	2,144	0,493	121.

K_p turėtų būti pastovus dydis. Imant domėn indo sienų įtaką ir todėl nestatant per daug didelių reikalavimų bandymų tikslumui galima pripažinti, kad apytikriai mes čia turime konstantą.

Užsiimsime dabar vadinamu Deacono procesu, kuris ilgą laiką buvo pagrindu chloro gamybai.

Šiandien Deacono procesas nebeturi praktiškos reikšmės, nes reikalingas technikai chloras gaunamas alkali-chloridų elektrolyze. Bet garsaus Züricho chemiko Lunge ir jo asistento Marmier'o šito proceso tyrinėjimai masių veikimo dėsnio atžvilgiu irgi duoda gerą pavyzdį, kaip teorija gali paleng-

vinti techniško proceso supratimą ir aiškiai pasakyti, kokiomis sąlygomis proceso našumas gali būti maksimalis.

Deacono procesas yra toks: deguonies ir HCl mišinys arba oro ir HCl mišinys varomas per įkaitintus plytgalius, impregnuotus prieš tai vario chloridu $CuCl_2$. Čia akyta plytgalių medžiaga sudaro padidintą kontakto paviršių, o $CuCl_2$ veikia kaip katalizatorius. Katalizatoriaus patogumas yra tas, kad procesas eina sparčiau žemesnėmis temperatūromis ir nėra reikalo varyti reakciją itin aukštomis temperatūromis. Patsai procesas gali būti išreikštas tokia lygtimi: $O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$. Taigi čia, vykstant reakcijai, molekulių skaičius keičiasi ir todėl čia mes turime dujišką reakciją antrojo tipo. Pažymėję pusiausviros mišinio komponentų parcialinius spaudimus iš eilės ženklais p_{H_2O}, p_{Cl_2}, p_{O_2} ir p_{HCl} mes turėsime pusiausviros konstantai tokią lygtį: $K_p = \frac{p^2_{H_2O} \cdot p^2_{Cl_2}}{p_{O_2} \cdot p^4_{HCl}}$.

Kai kurie tyrinėtojai, ypač Haber'is, vartoja pusiausviros konstantos formulę tokioje formoje, kad nebūtų laipsnio, didesnio už vienetą. Taigi išraunant ketvirto laipsnio šaknį iš abiejų viršuj duotos lygties narių, mes gausime:

$$\sqrt[4]{K_p} = K'_p = \frac{p^{1/2}_{H_2O} \cdot p^{1/2}_{Cl_2}}{p^{1/4}_{O_2} \cdot p_{HCl}}.$$

Šita pusiausviros konstantos forma kai kada būna itin patogi ir, pavyzdžiui, kalbamuoju atsitikimu ji rodo, kaip mažai procesas pareina nuo deguonies parcialinio spaudimo, nes čia deguonies parcialinis spaudimas figuruoja tik laipsnyje ¼. Vadinasi, šitam procesui nesvarbu, ar mes imsime tyrą deguonį, ar orą, t. y. praskiestą deguonį.

Tegu, pasiekus pusiausvirą iš viso bus suskaldyta x dalis HCl. Tad atsižvelgdami į viršuj parašytą reakciją, mes iš kiekvienos molekulės HCl gausime $\frac{x}{2}$ molekulių Cl_2. Pažymėsime mišinio tūrį ženklu v. Tad koncentracija chloro molekulių bus $\frac{x}{2v}$ ir koncentracija likusių (nesuskilusių) HCl molekulių bus $\frac{1-x}{v}$. Kadangi mišinio dalyvių parcialiniai spaudi-

mai proporcingi jų koncentracijoms, tai mes galime parašyti:

$$\frac{p_{Cl_2}}{p_{HCl}} = \frac{\frac{x}{2v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x}{2(1-x)}.$$

Antra vertus, padauginę formulėje K'_p skaitiklį ir vardiklį dydžiu $p_{Cl_2}^{1/2}$ mes gausime: $K'_p = \frac{p_{Cl_2}}{p_{HCl}} \cdot \frac{p_{H_2O}^{1/2}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/4}}$ arba $K'_p = \frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{p_{H_2O}^{1/2}}{p_{Cl_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/4}}$, atsižvelgdami į santykį $\frac{p_{Cl_2}}{p_{HCl}}$ arba, galiausiai, atsižvelgdami į tai, kad Cl_2 molekulių skaičius šitoje reakcijoje yra lygus vandens molekulių skaičiui, kitaip sakant, atsižvelgdami į tai, kad $\frac{p_{H_2O}^{1/2}}{p_{Cl_2}^{1/2}} = 1$, mes gausime tokią pusiausviros konstantai lygtį: $K'_p = \frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/4}}$.

Sekanti lentelė paimta iš Lunge ir Marmier'o darbo (žiūr. Zeitschr. angewandte Chem., **105**, 1897). Lunge ir Marmier'as sekė procesą dinaminiu metodu temperatūra 400—500°C. ir siekė pusiausviros tik iš vienos pusės, būtent, vartodami mišinį HCl ir deguonio.

P (spaudim)	Pradžios mišinys		x	$p_{O_2}^{1/4}$	K'_p
	% HCl	% O_2			
737 m/m	8,5	91,6	0,83	0,97	2,51
733 „	15,7	84,3	0,84	0,96	2,74
736,5 „	16,3	83,7	0,83	0,95	2,57
737 „	21,0	79,0	0,82	0,93	2,45
729 „	34,1	65,9	0,81	0,88	2,42
729 „	67,4	32,6	0,58	0,71	1,00
725 „	83,1	16,9	0,39	0,55	0,58

Šitos lentelės daviniai liečia temperatūrą 430°C. Šita temperatūra vidutiniškai $K'_p = 2,4$. Bet paskutiniai du dydžiai yra žymiai mažesni kaip tas vidutinis dydis. Tatai galima išaiškinti tik tuo, kad bandymo inde reakcija dar nespėjo pasiekti pusiausviros, o tai atsitinka tada, kaip rodo lentelė, kada HCl % darosi itin didelis. Tas pats apsilenkimas su teorija būna tada, kai vietoj deguonio vartojamas oras. Paga-

liau lentelė aiškiai rodo, kad geriausias išėjimas Cl_2, kitaip sakant, aukščiausias HCl skilimo laipsnis pasireiškia tada, kada absoliutinis HCl kiekis nedidelis, o deguonio, tam tikra temperatūra ir prie tam tikro katalizatoriaus kiekio, didelis. Lentelė rodo, kad pusiausvira greitai pasiekiama, kada HCl % neperviršija 35, vartojant tyrą deguonį. Jeigu gi vietoj deguonies vartoti orą, tai pusiausvira greitai pasiekiama tik tada, kada HCl % mišiny neperviršija 26.

Aukštesne temperatūra, sakysime 480°, gaunami geresni rezultatai ta prasme, kad ir prie didesnių % HCl mišiny greitai pasiekiama pusiausvira ir gaunama konstanta K'_p.

Paskiau ta pati konstanta buvo ištirta Vogelio von Falkenšteino, sekant ją iš kitos pusės, vadinasi, išeinant iš mišinio vandens garai ir Cl_2 ir siekiant pusiausviros. Buvo pakartoti to paties tyrinėtojo ir Lunge bandymai. Sekanti lentelė paimta iš Vogelio von Falkenšteino darbų (Zeitschr. phys. Chem., **59**, 313, 1907; Zeitschr. Elektrochem., **41**, 1906):

Temperat.	K'_p išeinant iš $O_2 + 4HCl$	K'_p išeinant iš $2H_2O + 2Cl_2$	Vidutinis K'_p
450°	2,31	2,22	2,26
600°	0,98	1,04	1,01
650°	0,804	0,789	0,796

Čia, kaip rodo lentelė, pusiausviros konstanta krinta kylant temperatūrai. Taigi nėra prasmės varyti reakciją aukščiau kaip temperatūra 450°. Tai yra labai svarbus teorijos nurodymas praktikai. Dar geresni rezultatai gaunami 400°C temperatūra.

Atliekant šituos bandymus, reikia turėti galvoje, kad temperatūromis, aukštesnėmis kaip 500°, katalizatorius $CuCl_2$ iš dalies skyla ir destiliuoja į šaltesnes aparato vietas, o tatai atsiliepia į daromus pusiausviros konstantos apskaitymus. Vogel von Falkenštein'as galėjo atlikti šituos tyrinėjimus 600° temperatūra, vartodamas kaip katalizatorių platinos chloridą.

Pagaliau kiek smulkiau susipažinsime ir su labai svarbiu šių dienų pramonei vadinamu „kontakto" procesu. Tai yra sieros rūkšies gamyba, varant $2SO_2 + O_2$ mišinį per platinuotą asbestą aukštesne temperatūra. Čia mes turime reakciją: $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$.

Pažymėję parcialinius spaudimus pusiausviros mišinio dalyvių iš eilės ženklais p_{SO_2}, p_{O_2} ir p_{SO_3} ir eidami masių veikimo dėsniu, mes turėsime: $K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_O}$ arba prisilaikydami Haberio būdo:

$$\sqrt{K_p} = K'_p = \sqrt{\frac{p_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}} = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p^{1/2}_{O_2}}.$$

Šitam sieros rūkšties gamybos kontakto procesui nuodugniai ištirti daug triūso padėjo Bodenšteinas ir paskiau Haberis. Mes pasinaudosime žinomu Haberio veikalu „Die Thermodynamik der technischen Gasreaktionen" (Techniškų dujiškų reakcijų termodinamika) tikslu susipažinti su šitos svarbios reakcijos ypatybėmis. Sekanti lentelė, paimta iš čia paminėto Haberio veikalo rodo, kokios įtakos turi temperatūra į šitos reakcijos pusiausvirą:

t (temperat.)	K'_p
450°	187,67
528°	31,3
579°	13,8
627°	5,54
680°	3,24
727°	1,86
789°	0,956
832°	0,627
897°	0,358

Taigi pusiausviros konstanta smarkiai krinta kylant temperatūrai. Tai reiškia, kad kylant temperatūrai kiekis SO_3 mažėja dėl disocijacijos SO_3. Vadinasi, norint gauti kiek galima geresnį išėjimą (norint kiek galima daugiau pakelti reakcijos našumą) reikia dirbti kiek galima žemesne temperatūra. Bet juo žemesnė temperatūra, juo bus reakcija lėtesnė. Tuo tarpu techniškai ekonomiški sumetimai reikalauja, kad per tam tikrą laiką galima būtų gauti kiek galima daugiau produkto. Todėl tenka vartoti katalizatorius. Čia katalizatorius itin brangus, būtent platina smulkių miltelių pavidale. Bet užtat tam tikras platinos kiekis čia gali būti vartojamas kaipo katalizatorius neribotą laiką. Reikia tik daboti, kad būtų vartojamas tyras SO_2, be priemaišų ypač tokių

medžiagų, kaip arsenikas. Dalykas tas, kad arsenikas ir kai kurios kitos medžiagos, ir tame skaičiuje pats reakcijos produktas SO_3 gali „nunuodyti" katalizatorių. Haber'io, Knietsch'o ir kitų tyrinėjimai parodė, kad nunuodijimo pavojus gali būti visiškai pašalintas, jeigu į kameras, arba į vamzdžius su katalizatorium leisti rūpestingai išvalytą SO_2, gautą pyritų deginimu. Taigi ir šitai reakcijai padėjo užimti tinkamą vietą technikoje jos pusiausviros ištyrimas, įrodymas, kad optimum šitos reakcijos temperatūra yra tarp 400—500°, ir nustatymas sąlygų efektingo vartojamo katalizatoriaus veikimo. Dabarties laikais, galima sakyti, kad sieros rūkšies gamybos srityje kontakto procesas visiškai išstūmė senąjį kamerinį procesą.

Metodai dujiškų reakcijų II tipo pusiausvirai nustatyti yra tie patys, kaip ir pirmojo tipo dujiškoms reakcijoms, būtent: statinis, dinaminis ir netiesioginis.

Taikydami statinį metodą dujiškoms antrojo tipo reakcijoms, mes turime tą didelį patogumą, kad vietoj keblios chemiškos analizės galime pasitenkinti dujiško mišinio tankumo matavimais. Jau buvo parodyta, kaip iš tokio tankumų matavimo galima apskaityti disocijacijos laipsnis ir pusiausviros konstanta. Pirmojo tipo reakcijoms tankumo matavimai netinka todėl, kad vykstant tokioms reakcijoms, tūris nesikeičia (reaguojančių medžiagų molekulių skaičius ir reakcijos produktų yra tas pat).

Deacono procesas ir kontakto procesas ištirti dinaminiu metodu, vadinasi, staiga ataušinant dujų mišinį, perėjusį per kameras, arba vamzdžius, sulyginti aukštos temperatūros.

Daug rečiau galima pasinaudoti netiesioginiu metodu, nustatant tiesioginės ir adverniškos reakcijų greitumo konstantas. Haberis šitą metodą pritaikė Deacono procesui.

Pažiūrėsime dabar, kokios įtakos turi kalbamų reakcijų eigai pridėjimas prie pusiausviros mišinio indiferentiškų dujų, arba vienos iš reaguojančių medžiagų arba reakcijos produkto.

Paimsime reakciją $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ ir pridėsime bet kurių indiferentiškų dujų, sakysime, helio, palikdami pusiausviros mišinio tūrį be atmainos. Vadinasi, visas spaudimas padidės, bet parcialiniai reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų spaudimai čia pasiliks be atmainos, nes jie proporcingi koncentracijoms. O kadangi čia tūris pasilieka be atmainos, tai

ir koncentracijos pasiliks be atmainos. Jau mes pirmiau matėme, kad skilimo laipsnis arba disocijacijos laipsnis pirmojo tipo reakcijoms nepareina nuo spaudimo. Taigi, pridėdami (tokiais atvejais) indiferentiškų dujų, mes nei disocijacijos laipsnio nei pusiausviros konstantos nepakeisime.

Jeigu mes paimsime mišinį, kuriame vyksta antrojo tipo reakcja, sakysime, $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, tai pridėdami indiferentiškų dujų prie nuolatinio tūrio, parcialiniai reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų spaudimai pasiliks tie patys, ir todėl disocijacijos laipsnis ir pusiausviros konstanta irgi pasiliks be atmainos.

Būtų kitas dalykas, jeigu mes, užuot didinę viso mišinio spaudimą, pridėdami indiferentiškų dujų, suspaustume mišinį, t. y. sumažintume jo tūrį. Pirmiau jau mes matėme, kad tokiu atveju antrojo tipo reakcijoms skilimo arba disocijacijos laipsnis sumažės, bet pusiausviros konstanta pasiliks be atmainos.

Grįšime vėl prie pirmojo tipo reakcijos $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$. Pridėsime prie pusiausviros mišinio indiferentiškų dujų, leisdami padidėti tūriui taip, kad spaudimas pasiliktų be atmainos. Mes jau pirmiau matėme, kad pirmojo tipo reakcijoms disocijacijos laipsnis ir pusiausviros konstanta nepareina nuo tūrio. Padidėjus visam tūriui, sumažės visos koncentracijos, bet disocijacijos laipsnis ir pusiausvira pasiliks be atmainos.

Kitaip atrodys dalykai, jeigu mes pridėsime indiferentiškų dujų prie mišinio, kuriame vyksta antrojo tipo reakcija, pav., $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, leisdami atatinkamai padidėti mišinio tūriui taip, kad spaudimas liktų be atmainos. Mes jau pirmiau matėme, kad tūrio padidėjimas esant nuolatiniam spaudimui reiškia čionai disocijacijos laipsnio padidėjimą. Pridėdami indiferentiškų dujų, ir tokiu būdu didindami mišinio tūrį, mes čia sumažiname visų reaguojančių medžiagų parcialinius spaudimus. Tuo tarpu antrojo tipo reakcijose disocijuota dalis pareina nuo viso komponentų spaudimo (t. y. pareina nuo sumos komponentų parcialinių spaudimų), o šitas visas komponentų spaudimas dabar bus mažesnis, nepaisant to, kad visas sistemos spaudimas, pridėjus indiferentiškų dujų liko tas pats, koks buvo prieš tai. Bet pusiausviros konstanta vis dėlto pasiliks be atmainos.

Sutraukdami, galime išreikšti paminėtus efektus šiaip:

jeigu pridedama prie pusiausviros mišinio indiferentiškų

dujų, esant nuolatiniam tūriui, tai neturi vietos jokia chemiška atmaina nei pirmojo tipo nei antrojo tipo reakcijose;

jeigu gi pridedama indiferentiškų dujų, esant nuolatin. spaudimui, tai pirmojo tipo reakcijose nėra jokių atmainų, bet antrojo tipo reakcijose disocijacijos laipsnis, arba skilimo laipsnis, didėja, pasiliekant vienok disocijacijos konstantai be atmainos.

Pažiūrėsime dabar, kas darytųsi, jeigu, esant nuolatiniam tūriui, pridėtum prie pusiausviros mišinio vieną iš reakcijos dalyvių. Užsiimsime pirmiausia pirmojo tipo reakcijomis.

Paprasčiausia pirmojo tipo reakcija būtų $A \rightleftarrows B$. Tai yra tokia reakcija, kada vienos rūšies molekulė virsta kitos rūšies molekule, t. y. izomerizacijos reakcija. Dujų srityje mes tokių reakcijų kol kas nežinome, išskyrus tik gal nepakankamai dar ištirtą azoto molekulės izomerizaciją (perėjimą pasyvaus azoto į aktingą). Bet mes galime apsvarstyti klausimą grynai teoriškai. Pažymėję medžiagų A ir B koncentracijas ženklais C_A ir C_B sulig masių veikimo dėsnio bus: $K_C = \frac{C_B}{C_A}$. Pridėsime medžiagos B, palikdami mišinio tūrį be atmainos. Kad padarytum tinkamą išvadą apie tai, kas čia bus, prileisime, kad iki mes pridedam medžiagą B nevyksta jokių chemiškų atmainų, o susidaro tik vadinama „mirksnio" padėtis. Šitoje mirksnio padėtyje mes turėsime: $K'_C = \frac{C'_B}{C_A}$. Kadangi $C'_B > C_B$, tai ir $K'_C > K_C$. Todėl šita mirksnio padėtis keisis ta prasme, kad atstatytų pirminę padėtį, t. y. keisis ta prasme, kad pusiausviros konstanta pasiliktų be atmainos. Vadinasi, B medžiagos kiekis mažės, o A medžiagos kiekis atatinkamai didės, kol vėl tų medžiagų koncentracijų santykis bus toks pat, kaip buvo iš pradžios. Vadinasi, pridėję B medžiagos, mes varysime reakciją iš dešinės į kairę pusę. Nesunku suprasti, kad pridėję A medžiagos, mes varysime reakciją iš kairės į dešinę pusę. Trumpai sakant, pridėję daugiau tos ar kitos medžiagos prie pusiausviros mišinio, priversime tos medžiagos dalį pavirsti kita mišinio komponenta. Taigi efektas bus toks, kad abiejų komponentų koncentracija padidės. Nepaisant to, dalis A, kuri virsta B, pasiliks tokia pat, kaip buvo iš pradžios, nes B ir A koncentra-

cijų santykis negali pasikeisti. Pažymėsime mišinio tūrį raide v ir dalį molekulės A, kuri virsta molekule B, ženklu x. Tad mes turime mišinyje x molekulių B ir 1—x molekulių A ir pusiausviros konstanta $K_C = \frac{\frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x}{1-x}$. Aišku, kad šitas reiškinys visiškai nepareina nuo tūrio, vadinasi, nepareina ir nuo koncentracijos. Taigi $\frac{x}{1-x}$ yra pastovus dydis. Todėl ir x (atmainos laipsnis) irgi yra pastovus dydis.

Kiek painesnė bus pirmojo tipo reakcija, kada iš vienos rūšies molekulės susidaro dvi skirtingos molekulės. Tokia reakcija yra $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$. Šitai reakcijai pusiausviros konstanta $K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{J_2}}{p^2_{HJ}}$.

Pridėsime čia prie pusiausviros mišinio, esant nuolatiniam tūriui, vienos iš reaguojančių medžiagų, sakysime H_2. Tad „mirksnio" padėtis bus $K'_p = \frac{p'_{H_2} \cdot p_{J_2}}{p^2_{HJ}}$. Kadangi $p'_{H_2} > p_{H_2}$, tai ir $K'_p > K_p$. Bet tai negali būti, ir todėl reiškinio K'_p skaitiklis turės sumažėti, o vardiklis turės atatinkamai padidėti. Skaitiklis čia gali sumažėti tik susijungus pridėto vandenilio daliai su jodu. Bet tai reiškia, jog pasidarys daugiau HJ, vadinasi vardiklis padidės. Žodžiu sakant, tokiu atveju sumažės jodo koncentracija, t. y. tos mišinio komponentos koncentracija, kurios nepridedama, ir mes gausime tokiu būdu vadinamą asimetriškai suskilusią sistemą, nes čia disocijacijos laipsnis pasikeis iš atžvilgio į tą komponentą, kuri nepridedama. Jeigu užuot pridėjus H_2 mes pridėtume J_2, tai tada disocijacijos laipsnis pasikeistų iš atžvilgio į H_2. Šita sistema vadinama asimetriška todėl, kad dalyvių koncentracijos neatatiks ekvivalentingoms, arba molekulinėms, koncentracijoms. Bet jeigu mes pridėsime HJ, tai chemiška atmaina vyks ta prasme, kad dalis HJ išnyks ir susidarys atatinkami kiekiai H_2 ir J_2. Bet čia mes turėsime simetrišką sistemą, nes skylant HJ, H_2 ir J_2 susidaro ekvivalentingais santykiais.

Taigi tokiais atvejais reikalingas atsargumas kalbant apie skilimo laipsnio pasikeitimą pridėjus prie pusiausviros mišinio

tos ar kitos komponentos. Nors HJ yra mišinio komponenta, o vienok pridėję prie mišinio HJ mes skilimo laipsnio nepakeisime, nes sistema pasiliks kaip buvusi simetriška. Bet pridėdami vieną iš skilimo produktų, mes padarysime sistemą asimetrišką ir todėl skilimo arba disocijacijos laipsnis pasikeis iš atžvilgio į antrą skilimo produktą.

Taigi skirtumas tarp paprasčiausių pirmojo tipo reakcijų ir šitų yra tas, kad pirmuoju atveju sistema niekuomet negali būti asimetriška.

Pagaliau, pirmojo tipo reakcijų tarpe gali būti ir tokios, kada dvi ar daugiau vienos rūšies molekulių duoda dvi arba daugiau kitos rūšies molekulių. Bendrai tokias reakcijas mes galime išreikšti taip: $n_1A + n_2B \rightleftarrows n_3C + n_4D$. Kad tokia reakcijja būtų pirmojo tipo, reikia, kad $n_1 + n_2 = n_3 + n_4$. Pridėdami čionai bet kurią iš keturių medžiagų, mes tuojau sudarysime asimetrišką padėtį. Taigi čia asimetrija gali būti sudaryta iš abiejų lygties pusių. Tuom šitos reakcijos ir skiriasi nuo ką tik apsvarstytų reakcijų, kuriose galima buvo sudaryti asimetrija tik iš vienos reakcijos pusės. Kaipo pavyzdį tokių reakcijų galima paimti vandens dujų gamybos reakciją $CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO$. Čia pusiausviros konstanta $K = \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$ rodo, kad pridėjus, esant nuolatin. tūriui, sakysime CO_2, jo dalis reaguos ir duos daugiau H_2O ir CO. Taigi čia visų dalyvių koncentracijos padidės. Bet visos koncentracijos pusiausviros reiškiny pasiliks pirmame laipsnyje ir konstanta nepasikeis (aplamai koncentracijos konstantos reiškinys pasiliks laipsniuose, kurie atatinka molekulų skaičiams stechiometriškoje lygtyje).

Pereidami prie antrojo reakcijų tipo pastebėsime skirtingą efektą sulyginti su pirmojo tipo reakcijomis. Paimsime jodo disocijacijos reakciją: $J_2 \rightleftarrows 2J$ su konstanta $K_C = \frac{C_J^2}{C_{J_2}}$. Jeigu mes galėtum pridėti atominio jodo, esant nuolatiniam tūriui, tai mes tokiu būdu padidintume visą sistemos spaudimą. Mes jau pirmiau matėme, kad skilimo arba disocijacijos laipsnis antrojo tipo reakcijose, padidinus sistemos spaudimą, mažėja. Iš tikrųjų disocijacijos laipsnis kalbamajai reakcijai yra $\alpha = \frac{C_J}{C_{J_2}}$

Šitas dydis negali pasilikti pastovus pridedant jodo atomų, nes einant masių veikimo dėsniu dydis $K_C = \frac{C_I^2}{C_{J_2}}$ yra pastovus.

Tas pat efektas bus ir pridedant molekulinio jodo prie pusiausviros mišinio paliekant tūrį be atmainos, nes ir šituo atveju sistemos spaudimas bus padidintas. Taigi pridėjimas vieno iš reakcijos dalyvių antrojo tipo reakcijose didina visų dalyvių koncentracijas, palieka pusiausviros konstantą be atmainos, tačiau mažina disocijacijos laipsnį.

Paaiškinsime šitą išvadą dar kitu pavyzdžiu, būtent: fosforo pentachlorido disocijacija $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$ su disocijacijos konstanta $K_C = \frac{C_{PCl_3} \cdot C_{Cl_2}}{C_{PCl_5}}$ arba $K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}}$.

Pridedant, sakysime, chloro prie nuolatinio tūrio disocijacijos laipsnis α sumažės, nes visas sistemos spaudimas P padidės. Tas pat bus, jeigu mes pridėsime PCl_5 ir dėl tų pačių priežasčių. Pagaliau gausime tokį pat efektą, t. y. disocijacijos laipsnio α sumažėjimą, pridėdami prie pusiausviros mišinio $PCl_3 + Cl_2$ ekvivalentingais santykiais. Tuo tarpu pirmojo tipo reakcijoje $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ pridėdami HJ arba $H_2 + J_2$ ekvivalentingais santykiais, kaip jau mes matėme disocijacijos laipsnio nepakeisime. Toks ir yra skirtumas tarp pirmojo ir antrojo tipo reakcijų, pridedant, nuolatiniam tūriui esant, vieną iš reakcijos dalyvių.

Dar vieną antrojo tipo reakcijoms charakteringą dalyką paaiškinsime grįžę prie Deacono proceso reakcijos $O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$ su pusiausviros konstanta $K_p = \frac{p_{Cl_2}^2 \cdot p_{H_2O}^2}{p_{O_2} \cdot p_{HCl}^4}$. Pridėdami čionai nuolatiniu tūriu ekvivalentingais santykiais $Cl_2 + H_2O$, mes pakelsime sistemos spaudimą ir dalis pridėtų medžiagų reaguos tarp savęs ir duos $O_2 + HCl$. Bet kad pusiausviros konstanta pasiliktų dabar be atmainos, reikia, kad pasikeistų santykiai skaitiklio ir vardiklio narių, kitaip sakant, reikės pakeisti ir laipsnius, kuriuose imami dalyvių parcialiniai spaudimai, kad pusiausviros konstanta pasiliktų ta pati. Tuo tarpu, kaip jau mes matėme, vandens dujų reakcijoje $CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO$, pridedant nuolatiniu tūriu, sakysime, $H_2O + CO$ didėja ir visas spaudimas ir parcialiniai spau-

dimai, bet santykis skaitiklio ir vardiklio narių pasilieka tas pat ir visi nariai pasilieka tuose pačiuose laipsniuose.

Baigsime šitą paragrafą išaiškinimu efekto, kuris pasireiškia pridedant prie pusiausviros sistemos tos ar kitos reakcijos komponentos, nuolatin. spaudimui esant (palaikant tą pati komponentos parcialinį spaudimą, vadinasi, leidžiant atatinkamai augti sistemos tūriui). Čia nėra skirtumo tarp pirmojo ir antrojo tipo reakcijų, ir todėl mes jų atskirai ir nenagrinėsime.

Tegu reakcijoje $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$ x reiškia fosforo pentachlorido disocijacijos laipsnį, o v sistemos pusiausviroje užimtą tūrį. Tad pusiausviros konstanta

$$K_C = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)v}.$$

Pridėsime prie šitos sistemos pusiausviroje nv litrų Cl_2 arba PCl_3, palaikydami tą patį parcialinį spaudimą pridedamos medžiagos, kuri jį turėjo pusiausviroje. Tada ir visas sistemos spaudimas P nepasikeis. Pažiūrėsime dabar, kokia bus „mirksnio" padėtis, kitaip sakant, kokie bus koncentracijų santykiai šitoje „mirksnio" padėtyje. Mišinio tūris buvo v litrų arba cm.^{3}. Mes pridėjome nv litrų arba cm.^{3}. Taigi „mirksnio" padėtyje tūris bus $v + nv = (n + 1)\,v$.

Tūryje v turime x molekulų Cl_2. Pridėję tūrį nv mes padidiname Cl_2 molekulų skaičių nx. Taigi iš viso „mirksnio" padėtyje mes turime: $x + nx = (n + 1)\,x$ molekulių Cl_2. Todėl Cl_2 koncentracija „mirksnio" padėtyje bus: $\frac{(n+1)x}{(n+1)v}$, PCl_3 koncentracija $\frac{x}{(n+1)v}$ ir PCl_5 koncentracija $\frac{1-x}{(n+1)v}$ ir koncentracijų santykis „mirksnio" padėtyje:

$$\frac{\frac{x}{(n+1)v} \cdot \frac{(n+1)x}{(n+1)v}}{\frac{1-x}{(n+1)v}} = \frac{x^2}{(1-x)v}.$$

Vadinasi, šituo atveju „mirksnio" padėtis yra pusiausviros padėtis, kitaip sakant, šituo atveju pridėjimas vienos iš reakcijos komponentų, palaikant tą patį parcialinį spaudimą, sistemos pusiausviros nepakeis.

Ką tik aprašyta reakcija yra tokios rūšies, kad vykstant disocijacijai iš vienos molekulės susidaro dvi molekulės. Paimsime dabar kitos rūšies antrojo tipo reakciją, pav., amonio karbamato (dujiškame stovyje) disocijaciją: $NH_2COONH_4 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2$. Čia iš vienos molekulės susidaro trys molekulės, iš kurių dvi yra tos pačios rūšies.

Pažymėję disocijacijos laipsnį ženklu x ir visą sistemos pusiausviroje tūrį ženklu v, eidami masių veikimo dėsniu mes turėsime:

$$K_C = \frac{\left(\frac{2x}{v}\right)^2 \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{4x^3}{(1-x)v^2}.$$

Pridėsime prie šitos sistemos pusiausviroje nv litrų CO_2, palikdami CO_2 parcialinį spaudimą tokį pat, koks buvo pusiausviroje, vadinasi, atatinkamai leisdami sistemos tūriui padidėti. Pridėjus nv litrų, mes pridėsime nx molekulių CO_2, nes tūryje v mes turime x molekulių CO_2. Taigi „mirksnio" padėtyje mes turėsime: $x + nx = (n + 1)$ x molekulų CO_2 tūryje $v + nv = (n + 1)$ v. Vadinasi, CO_2 koncentracija bus $\frac{(n+1)x}{(n+1)v}$, koncentracija NH_3 bus: $\frac{2x}{(n+1)v}$ ir koncentracija NH_2COONH_4 $\frac{1-x}{(n+1)v}$. Dabar koncentracijų santykis „mirksnio" padėtyje atrodys taip:

$$\frac{\left\{\frac{2x}{(n+1)v}\right\}^2 \cdot \frac{(n+1)x}{(n+1)v}}{\frac{1-x}{(n+1)v}} = \frac{4x^3}{(1-x)(n+1)v^2}.$$

Taigi dabar „mirksnio" padėtis skirsis nuo pusiausviros padėties, būtent prie to paties skaitiklio kaip pusiausviros padėtyje vardiklis „mirksnio" padėtyje yra didesnis. Tai reiškia, kad pusiausviros padėtis bus atstatyta tolimesne amonio karbamato disocijacija. Taigi mes čia turime kaip ir paradoksą, nes pridėdami vieną iš disocijacijos produktų, mes ne mažiname, bet didiname disocijaciją.

Jeigu gi tomis pačiomis sąlygomis pridėsime prie šitos sistemos pusiausviroje NH_3, tai „mirksnio" padėtis niekuom nesi-

skirs nuo pusiausviros padėties. Pridėję nv litrų NH_3, mes turėsime didesnį mišinio tūrį $v + nv = (n + 1)\,v$, to paties amoniako parcialinio spaudimo. Amoniako molekulių skaičius bus $2x + 2nx = (n + 1)\,2x$ ir amoniako „mirksnio" koncentracija bus $\frac{(n+1)\,2x}{(n+1)\,v}$. Karbamato ir CO_2 koncentracijos bus iš eilės: $\frac{1-x}{(n+1)\,v}$ ir $\frac{x}{(n+1)\,v}$. Koncentracijų santykis „mirksnio" padėtyje bus: $\frac{\left\{\frac{(n+1)\,2x}{(n+1)\,v}\right\}^2 \cdot \frac{x}{(n+1)\,v}}{\frac{1-x}{(n+1)\,v}} = \frac{4x^3}{(1-x)\,v^2}$.

Todėl „mirksnio" padėtis čia išeina toki pat, kaip ir pusiausviros padėtis ir todėl pridedant amoniako jokių chemiškų atmainų šitoje pusiausviros sistemoje nebus.

Taigi mes matome, kad masių veikimo dėsnis galioja dujiškoms sistemoms be jokių išimčių. Tasai dėsnis duoda galimybės aiškiai numatyti įtaką į reakcijų eigą įvairių veiksnių, kaip spaudimas, temperatūra, indiferentiškų dujų pridėjimas arba, pagaliau, vieno iš sistemos pusiausviroje komponentų pridėjimas. Visos išvados, padarytos, remiantis masių veikimo dėsniu dėl grįžtamųjų dujiškų reakcijų eigos, sudera su tikrenybe, t. y. visiškai atatinka bandymų vaisius.

3 §.

Homogeninė pusiausvira skystuose mišiniuose.

Skysti homogeniniai mišiniai ir tirpalai. Skystos homogeninės pusiausviros pavyzdžiai. Esterifikacija. Joneso ir Lapwortho esterifikacijos tyrinėjimai. Skystų mišinių fizinės savybės ir sudėtis.

Kada du skysčius galima sumaišyti bet kuriomis proporcijomis, mes gauname homogeninius skystus mišinius. Tokius mišinius vadiname tirpalais, kada vienos iš dviejų komponentų kiekis yra žymiai didesnis kaip kitos. Tokiais atvejais komponenta, kurios yra daug mažiau, vadinama tirpiniu, o antra komponenta, kurios yra žymiai daugiau, vadinama tirpintuvu. Taigi iš esmės jokių skirtumų tarp homogeninių mišinių ir tirpalų nėra. Reikia tačiau turėti galvoje, kad sudarant mišinius arba tirpalus gali pasikeisti abiejų komponentų molekulinė būklė. Paprastai sudarant tirpalus keičiasi tirpinio molekulinė būklė. Kai kada reiškiasi molekulių asocijacija, bet dažniausia mes susiduriame su molekulių disocijacija. Ypatingai įdomus atsitikimas, kada tirpinami vadinami elektrolitai, t. y. šarmai, rūkštys ir druskos. Tokiais atvejais tirpstant elektrolitui jo molekulės disocijuoja ir duoda ionus. Taigi tokiais atvejais greta su paprastomis molekulėmis, mes gauname dar elektriškai užtaisytus ionus ir tiksliai kalbant privalome skaitytis su elektriškomis jėgomis, veikiančiomis tarp ionų. Bet, kadangi teigiami ir neigiami ionai susidaro ekvivalentingais santykiais, tai elektrolitų tirpalai visuomet yra neutralūs.

Masių veikimo dėsnių pasekmingi taikinimai dujiškų reakcijų srityje paskatino tyrinėtojus pažiūrėti, kaip atrodo dalykai taikant šitą dėsnį ir skystoms homogeninėms sistemoms. Duosime čionai keletą pavyzdžių. Druska amoniotiocianatas NH_4CNS paprasta temperatūra yra kietoje būklėje. Tem-

peratūra 152—153° šita druska yra skystoje būklėje. J. Waddel 1898-siais metais nagrinėjo perėjimą amoniotiocianato į tiourejį $(NH_2)_2$ CS ir priešingai temperatūra 152—153°, vadinasi, skystoje būklėje, ir konstatavo, kad čia, skystoje būklėje, pasiekiama pusiausvira tarp šitų dviejų medžiagų ir viršuj nurodyta temperatūra homogeniniame mišinyje yra 21,2% tiocianato ir 78,8% tiourejos. Šita sudėtis pasiekiama, ar išeinama iš tiocianato ar iš tiourejos. Vadinasi, mes čia turime tikrą grįžtamąją reakciją $NH_4CNS \rightleftarrows (NH_2)_2 CS$. Negalima abejoti, kad panaši izomerizacijos reakcija vyksta ir kietoje būklėje. Bet kadangi visos reakcijos kietoje būklėje vyksta labai pamaži, ypač žemesnėmis temperatūromis, tai kietoje būklėje sekti šitą izomerizaciją sunku.

Bet Waddel'is pasitenkino tik pusiausviros konstatavimu ir nemėgino panagrinėti šitos reakcijos masių veikimo dėsnio atžvilgiu. Dalykas tas, kad čia sunku yra apibrėžti reakcijos dalyvių koncentraciją. Kada mes turime darbo su dujišku mišiniu, tai koncentracija vadiname gram. mol. skaičių tūrio vienete, nes dujų srityje molekulių skaičius ir jų užimtas tūris yra tiesiogiai proporcingi dydžiai. Tas pat galima pasakyti apie smarkiai praskiestus tirpalus. Ten tirpinio parcialinis tūris irgi yra tiesiogiai proporcingas molekulių skaičiui ir todėl ir ten koncentracija bus molekulių skaičius tūrio vienete. Bet kada mes turime homogeninį skystą mišinį, kuriame ir vienos ir kitos komponentų kiekiai yra žymūs, tai tokiais atvejais dėl paminėtų jau asocijacijos ir disocijasijos procesų nebėra proporcingumo tarp viso tūrio ir visų molekulių. Be to, kada tokiose sistemose vyksta chemiška reakcija taip, kad molekulių skaičius nesikeičia, tūris vis dėlto gali arba padidėti arba sumažėti. Dėl šitų priežasčių, nagrinėjant reakcijas homogeniniuose skystuose mišiniuose, reikia atsargiai elgtis prilyginant aktingą masę koncentracijai.

Kitas skystos homogeninės pusiausviros pavyzdys, tai yra perėjimas γ-hidroksibutirinės rūkšties į γ-butirolaktoną:

$$CH_2OH . CH_2 . CH_2 . COOH \rightleftarrows \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad O \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CO \end{matrix} + H_2O.$$

Ir rūkštis ir laktonas yra čia skystoje būklėje ir sudaro homogeninį mišinį.

Šita reakcija ištirta Henry. Jis paėmė 18,23 gr. mol. rūkšties ir įvykus perėjimui į butirolaktoną konstatvo, kad mišinyje pasiliko dar 4,95 gr. mol. rūkšties. Tai reiškia, kad laktonu virto 13,28 gr. mol. rūkšties. Jeigu čia prilyginsime aktingas mases koncentracijoms ir išreikšime koncentracijas tuo pačiu būdu kaip dujiškoms sistemoms, tai pažymėję sistemos tūrį ženklu v rūkšties koncentracija pusiausviroje bus $\frac{4,95}{v}$, o laktono koncentracija $\frac{13,28}{v}$. Tokia pat bus ir koncentracija vandens pusiausviroje. Tad pusiausviros konstanta $K=\frac{(13,28)^2}{4,95\ v}$. Bet Henry irgi nepatikrino šito santykio galiojimo. Jis pasitenkino tik nustatymu tiesioginės ir adverniškos reakcijų greitumo konstantų. Jis gavo geras konstantas ir iš to padarė išvadą, kad masių veikimo dėsnis galima taikinti ir skystoms sistemoms.

Labiausiai žinomos ir labai nuodugniai ištirtos chemiškos pusiausviros skystoje būklėje pavyzdys yra esterifikacijos reakcija: $C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$. Šita reakcija pirmą kartą buvo kiekybiniai ištirta 1862—1863 metais M. Berthelot'o ir Péan de St. Gilles[1]). Paprastomis temperatūromis be katalizatoriaus reakcija vyksta labai lėtai ir dažnai reikia keleto dienų, kad pasiektų pusiausvirą. Taigi sekant reakciją paprasta temperatūrą reikia vartoti katalizotorių. Bet Berthelot'as ir Péan de St. Gilles nevartojo katalizatoriaus ir todėl jie dirbo temperatūra apie 100°. Tokiomis sąlygomis pusiausvira pasiekiama per kelias valandas. Jiedu pripildė keletą stiklo vamzdžių rūkšties ir alkoholio mišiniu ekvimolekuliniais santykiais ir užlydino tuos vamzdžius. Kiti vamzdžiai buvo pripildyti etilacetato ir vandens mišiniu ekvimolekuliniais santykiais ir užlydyti. Visi tie vamzdžiai buvo patalpinti termostate temperatūra 100°. Vadinasi, čia reakcija buvo sekama iš vienos ir iš kitos pusės. Reakcijos eiga buvo sekama laikas nuo laiko išimant iš termostato vamzdį ir titravimu nustatant arba likusią acto rūkšies dalį (tiesioginė reakcija), arba susidariusią acto rūkštį iš esterio ir vandens (adverniška reakcija). Tokiais bandymais buvo konstatuota, kad pusiausvira pasiekta tada, kai mišinyje pasiliko

[1]) Annales de Chimie et Physique, 65 et 66, 1862 et 68, 1863.

⅓ gr. mol. acto rūkšties, ⅓ gr. mol. alkoholio ir susidarė: ⅔ gr. mol. esterio ir ⅔ gr. mol. vandens. Šitos sudėties mišinys paliktas stovėti keletą metų neparodė jokių atmainų sudėtyje. Išeinant iš esterio ir vandens gauta ta pati sudėtis: pasiliko ⅔ gr. mol. esterio, ⅔ gr. mol. vandens ir susidarė ⅓ gr. mol. acto rūkšties ir ⅓ gr. mol. alkoholio.

Pažymėsime mišinio tūrį pusiausviroje ženklu v. Tad pusiausviroje esterio koncentracija bus $\frac{2}{3v}$, vandens koncentracija $\frac{2}{3v}$, acto rūkšties koncentracija $\frac{1}{3v}$ ir alkoholio koncentracija $\frac{1}{3v}$. Taigi pusiausviros konstanta $K = \left(\frac{2}{3v}\right)^2 : \left(\frac{1}{3v}\right)^2 = \left(\frac{2}{3}\right)^2 : \left(\frac{1}{3}\right)^2 = 4$.

Mes čia turime reakciją, kurioje molekulių skaičius nesikeičia (iš 1 gr. mol. CH_3COOH ir 1 gr. mol. C_2H_5OH gaunama 1 gr. mol. $CH_3COOC_2H_5$ ir 1 gr. mol. H_2O). Taigi pusiausviros reiškiny tūris nefiguruoja ir, vadinasi, galima būtų manyti, kad pusiausviros konstanta nuo spaudimo nepareina. Bet reikia atsiminti, kad mes čia turime ne dujišką, o skystą sistemą. Taigi nepaisant to, kad molekulių skaičius nesikeičia, čia vis dėlto tenka skaitytis su šiokia tokia tūrio atmaina dėl skirtingų kohezijos jėgų, kurios pasireiškia, susidarius naujos rūšies molekulėms. Todėl čia faktiškai turi vietos mažos tūrio atmainos ir atatinkamai pusiausviros konstanta K pareina nuo spaudimo. Bet spaudimo įtaka yra tokia maža šitoms reakcijoms, kad aplamai ji ignoruojama, bet teoriškai vis dėlto su ja reikia skaitytis.

Norint patikrinti masių veikimo dėsnio galiojimą esterifikacijos reakcijai ir aplamai panašioms reakcijoms, reikia parodyti, kad, remiantis šituo dėsniu, galima iš anksto numatyti, kaip eis reakcija, keičiant kiekį to ar kito reakcijos dalyvio. Taigi galima paimti reakcijai, sakysime, 1 gr. mol. CH_3COOH ir m gr. mol. C_2H_5OH, imant vietoj m įvairius skaičius. Tegu tokiomis sąlygomis pusiausvira bus pasiekta, kada susidarys x gr. mol. etilacetato ir x gr. mol. vandens. Tad pusiausviroje mes turėsime 1—x gr. mol. acto rūkšties ir m—x gr. mol. alkoholio, ir pusiausviros konstanta bus

$K = 4 = \frac{x^2}{(1-x)(m-x)}$. Tad žinodami Berthelot'o ir P. de St. Gilles nustatytą pusiausviros konstantą ir imdami reakcijai tam tikrus alkoholio kiekius m prie 1 gr. mol. acto rūkšties, mes galime iš pastarosios lygties apskaityti x, t. y. apskaityti iš anksto, kiek susidarys esterio ir vandens ir sulyginti apskaitymo rezultatus su pusiausviros mišinio analizės rezultatais. Sekanti lentelė, paimta iš Berthelot'o ir Péan de St. Gilles darbų, rodo, kaip sudera apskaitymo ir bandymų rezultatai.

Rūkšties pradžios koncentrac.	Alkoholio pradžios koncentrac. m	x apskait.	x nustatytas bandymais.
1 gr. mol.	0,05	0,049	0,05
„	0,18	0,171	0,171
„	0,33	0,301	0,293
„	0,50	0,423	0,414
„	1,00	0,667	0,667
„	2,00	0,850	0,858
„	8,00	0,970	0,966

Taigi išeina, kad apskaitymų ir bandymų rezultatai sutampa ir, vadinasi, masių veikimo dėsnį galima taikinti šitai ir panašioms reakcijoms.

Bet paimsime dabar tokį atsitikimą, kada mes prie ekvimolekulinio mišinio alkoholio ir acto rūkštes pridedame tam tikrą kiekį, sakysime a, esterio. Galime analizės pagalba surasti x ir apskaityti pusiausviros konstantą. Sekanti lentelė rodo tokios operacijos vaisius.

a	x nustatyt. bandymais	K
0,05	0,639	3,4
0,43	0,589	3,6
1,6	0,521	4,8

Taigi pasirodo, kad pusiausviros konstanta K čia nuosakiai auga ir šito augimo čia negalima išaiškinti eksperimento klaidomis. Koks gi čia dalykas?

Visų pirma anksčiau duotoje Berthelot'o lentelėje bandymų ir apskaitymo rezultatų sutapimas iš dalies yra iliuzorinis, nes sunku pasakyti, kiek tas sutapimas yra eksperimento klaidų pasekmė ir kiek tikras sutapimas. Antra vertus, masių

veikimo dėsnis ir čionai ir termodinamikoje išvestas dujiškoms sistemoms, ir kadangi tik labai praskiestiems tirpalams, kaip mes žinome iš termodinamikos, galioja dujų dėsniai, tai ir masių veikimo dėsnis toje formoje, kaip mes jį čia davėme, galioja tik tokiems homogeniniams skysčiams, kuriuose reakcijos dalyvių koncentracijos nedidelės. Prie žymesnių reakcijos dalyvių koncentracijų reikia skaitytis su tuo, kad aktingų masių nebegalima prilyginti koncentracijoms, ir todėl, išreiškę masių veikimo dėsnį tokiais atvejais koncentracijomis, gausime apsilenkimus tarp apskaitymų ir bandymų.

Kaip jau paminėta, Berthelot'as ir Péan de St. Gilles, sekdami esterifikacijos reakciją, nevartojo katalizatorių. Paskesniais laikais, būtent 1911 metais, šita reakcija buvo dar kartą nuodugniai ištirta amerikiečių Jones ir Lapwortho[1]), vartojant druskos rūkštį kaipo katalizatorių. Pirmiausia tų dviejų tyrinėtojų darbai parodė, kad pridėta druskos rūkštis jungiasi su vandeniu, tuo būdu suriša dalį vandens ir pašalina tą dalį nuo dalyvavimo reakcijoje. Šito pasekmė yra ta, kad priimant konstantos apskaitymui, kad visas mišinyje esamas vanduo yra aktingas, gaunama tai konstantai skirtingos vertės priklausomybėje nuo pridėto HCl kiekio. Minėti tyrinėtojai savo bandymais parodė, kad pusiausviros konstantos didumas pareina nuo santykio $\frac{[H_2O]}{[HCl]}$ mišinyje (kvadratiniuose skliaustuose čionai pažymėtos vandens ir HCl koncentracijos). Kada šitas santykis mažėja, tai pusiausviros konstanta auga nuo 4 iki 8. Čia kalbama apie „tariamąją" pusiausviros konstantą, t. y. apskaitytą imant dėmesin visą esamą mišinyje vandens kiekį. Jeigu gi veikiančių medžiagų kiekius pataisyti, imant dėmesin tuos jų kiekius, kuriuos suriša pridėtas HCl, ir į konstantos formules įdėti tokias ištaisytas koncentracijas, tai gaunama tikra konstanta, kuri pasirodo ta pati bet kurioms koncentracijoms.

Aplamai Jones ir Lapworth konstatavo, kad alkoholis, acto rūkštis ir esteris labai mažai tepaliečia HCl aktingumą, bet tasai aktingumas žymiai krinta, jeigu į tirpalą HCl alkoholy pridėsime vandens, todėl, kad tarp vandens ir HCl vyk-

[1]) Transactions of Chemical Society, 99, 1427, 1911.

sta chemiška reakcija ir susidaro hidratas $HCl.2H_2O$. Dėl tos priežasties ir aktinga vandens masė yra mažesnė kaip iš tikrųjų esamo vandens masė. Ta aktinga vandens masė pasiekia minimumą kaip tik tuomet, kada susidaro viršuj paminėtas hydratas.

Turėdami tai galvoje, Jones ir Lapworth atliko tokius bandymus. Buvo paruošta visa eilė bandymo vamzdžių, kurių viršutinė dalis buvo ištempta siauro kanalo pavidalu, bet to kanalo galas viršuj buvo paliktas platesnis. Kapiliarinės pipetės pagalba į bandymo vamzdžius buvo įleidžiami aiškiai apibrėžti kiekiai esterio ir HCl, išplėsti vamzdžių galai buvo nutempiami ant liepsnos ir vamdzdžiai tokiu būdu užlydyti. Šitie bandymo vamzdžiai buvo laikomi termostate t-ra 25°C. nuo keleto valandų iki keleto dešimčių dienų laiko priklausymybėje nuo pridėto HCl kiekio, kol susidarydavo visiškai homogeninis mišinys. Tų vamzdžių turinio analizė, praėjus tam tikram laikui, ir suteikė galimybės parodyti, kaip pareina pusiausviros konstanta nuo katalizatoriaus kiekio. Pavyzdžiui, kada vamzdyje pasibaigus reakcijai buvo nustatytas santykis $\frac{[H_2O]}{[HCl]} = 359{,}7$, tai „tariamoji" pusiausviros konstanta buvo rasta lygi 4,35 atatinkamai susidariusioms 0,6761 gr. mol. esterio ir tiek pat gr. mol. vandens iš 1 gr. mol. alkoholio ir 1 gr. mol. acto rūkšties. Tuo tarpu Berthelot'as ir Péan de St. Gilles, kurie sekė reakciją be katalizatoriaus temperatūra 9°C, kaip jau pirmiau pasakyta, rado, kad iš 1 gr. mol. alkoholio ir iš 1 gr. mol. acto rūkšties susidaro 0,665 gr. mol. esterio ir tiek pat gr. mol. vandens. Berthelot'o eksperimentuose visiškai nebuvo HCl, vadinasi, Berthelot'o eksperimentuose santykis $\frac{[H_2O]}{[HCl]} = \infty$ ir konstanta, kaip jau mes matėme lygi 4.

Šitie Jones'o ir Lapworth'o darbai parodė; kad aktingą medžiagos masę galima prilyginti koncentracijai tik smarkiai praskiestuose tirpaluose, o šiek tiek stipresniuose tirpaluose dėl chemiškų reakcijų tarp tirpintuvo ir tirpinio molekulių, dėl polimerizacijos arba disocijacijos tirpintuvo ir tirpinio molekulių aktinga masė toli gražu nėra lygi koncentracijai. Šitie darbai, kaip ir aplamai apsilenkimai su masių veikimo dėsniu, sudarė reikalą duoti termodinaminę chemiško aktingumo de-

finiciją, apie ką mums teks smulkiau pakalbėti šito veikalo paskutiniuose straipsniuose.

Kai dėl fizinių skystų mišinių savybių, tai ir šiandien dar vyrauja fizikų ir chemikų tarpe pažiūra, kad visais tais atvejais, kada ta ar kita fizinė savybė skiriasi nuo dydžio, apskaityto tai savybei sulig tam tikru paprastu homogeninių mišinių dėsniu, pasireiškia arba agregacijos fenomenas arba net ir chemiškas susijungimas. Daug triūso padėta ypač pastaraisiais laikais surasti ryšiams tarp binarinių mišinių savybių ir jų sudėties. Bet šita problema nepasisekė išspręsti ir mes neturime ligi šiol paprastos tirpalų teorijos. Aplamai molekulinė skystų mišinių būklė yra itin painus dalykas. Dawson'as laiko nuomonę klaidinga, kad skystiems mišiniams charakteringas yra paprastas mišinių dėsnis visais tais atvejais, kada nepasireiškia nei chemiško susijungimo, nei disocijacijos. Todėl jis pataria atsargiai naudotis tokiomis mišinių savybėmis, kaip lyginamasis svoris, klampumas, lyginamoji šilima, reakcijos šilima, stingimo taškas ir pan., sprendžiant apie tai, ar reiškiasi ar ne mišinyje chemiška reakcija. Žymiai paprastesnius santykius randame mes tik praskiestuose tirpaluose, kuriais ir užsiimsime sekančiame straipsnyje.

4 §.

Elektrolitinės disocijacijos teorija.

Tirpalai. Fizinių ir chemiškų savybių aditivumas, kaip argumentas už elektrolitinės disocijacijos teoriją: 1) molekulinis elektros laidumas (Kohlrauscho dėsnis); 2) osmotinis spaudimas; 3) stingimo taško depresija ir virimo temperatūros pakilimas; 4) lyginamasai elektrolitų svoris; 5) šviesos refrakcija; 6) optiškas aktingumas (šviesos poliarizacijos plokštumos sukimas); 7) šviesos absorpcija; 8) specifinis ionų katalitinis efektas; 9) druskų mišiniai tirpaluose, Hesso dėsnis (termo-neutralumo dėsnis) ir ioninės reakcijos tirpaluose; 10) fiziologinis efektas; 11) neutralizacijos šilima ir 12) elektrovaromoji jėga. Išvados iš elektrolitinės disocijacijos teorijos. Ionų transportų skaičiai ir jų judrumas. Disocijacijos laipsnis. Masių veikimo dėsnis ir silpni elektrolitai (Ostwaldo praskiedimo dėsnis). Stiprių elektrolitų anomalija. Rudolphi, van't Hoffo ir Kohlrauscho pataisytas praskiedimo dėsnis. Kohlrauscho formulė molekuliniam laidumui.

Silpnų tirpalų teorija labai trumpais bruožais išdėstyta mano „Fizikos Paskaitose", VII skyriuj, Magnetizmas ir elektra, 15 §, 209—220 pusl. Ta pati teorija smulkiau termodinaminiai išnagrinėta „Fizinės Chemijos" I-je dalyje „Termodinamikoje", 3 §, 54—83 pusl. Šitos silpnų tirpalų teorijos arba van't Hoffo teorijos esmė yra ta, kad ištirpinta medžiaga elgiasi taip, kaip dujos, jeigu tiktai, jai tirpstant, neturi vietos nei asocijacijos nei disocijacijos fenomenai, nei chemiška interakcija. Tokiems tirpalams galioja pagrindinė dujiškos būklės lygtis: $P = cRT$. Čia P reiškia osmotinį ištirpintos medžiagos spaudimą, c reiškia tos medžiagos koncentraciją gr. mol. litrui, T reiškia absoliutinę temperatūrą ir R generalinę dujų konstantą.

Van't Hoffas pats pastebėjo daug apsilenkimų su šituo dėsniu ta prasme, kad nustatytas bandymu osmotinis spaudimas pasirodė žymiai didesnis kaip turėtų būti sulig dujų lygties. Visos tos medžiagos, kurių tirpalai vandeny yra geri elektros laidininkai, kaip, sakysime, bazės, rūkštys ir druskos reiškia tokį apsilenkimą. Tokios medžiagos vadinamos elektrolitais. Kad ir tokiais atsitikimais galima būtų naudotis dujų pagrindine lygtimi, van't Hoffas įvedė savo koeficijentą i, kuris yra lygus santykiui išmatuoto osmotinio spaudimo ir apskaityto sulig pagrindinės dujų lygties. Įvedant šitą koeficijentą i, lygtis osmotiniam spaudimui atrodo taip: $P = icRT$. Šitas koeficijentas i yra funkcija koncentracijos ir valentingumo. Taip binariniams elektrolitams, kaip pavyzdžiui HCl, KCl, $NaNO_3$ i keičiasi nuo 1 iki 2, o tokiems elektrolitams, kaip H_2SO_4 nuo 1 iki 3, augant praskiedimui. Tuo tarpu binariniams dvivalenčiams, kaip, sakysime, $ZnSO_4$ i didėja, krintant koncentracijai arba augant tirpalo praskiedimui, irgi nuo 1 iki 2. Pabrėšime čia dar kartą, kad van't Hoffo teorija tiksliai galioja tiktai be galo praskiestiems, arba idealiniams, arba tobūliems tirpalams, t. y. tokiems tirpalams, kurie nereiškia jokio šilimos efekto pridedant prie jų vandens ir nereiškia jokios tūrio kontrakcijos, t. y. kad tirpalo tūris didėja tiek, kiek pridėta vandens.

Dar prieš paskelbiant van't Hoffui savo teoriją Kohlrauschas atliko daugybę elektros laidumo matavimų su tirpalais ir konstatavo, kad vis labiau ir labiau praskiedžiant tirpalą, lyginamasai jo laidumas krinta, o molekulinis laidumas, arba ekvivalentinis laidumas, auga ir artinasi prie tam tikros konstantos, kuri pasiekiama prie vadinamo begalinio praskiedimo. Nuo Clausiuso laikų buvo manoma, kad elektros judėjimas elektrolituose yra konvekcijos procesas: elektra, taip sakant, nešama medžiagos dalelių, atomų arba atomų grupių, vadinamų ionų. Teigiamą elektrą neša kationai neigiamo elektrodo arba katodo link, o neigiamą elektrą neša anionai anodo link. Kada molekulinis laidumas to arba kito elektrolito pasiekia pastovų dydį prie pakankamo praskiedimo, tai jo molekulinį laidumą galima išreikšti tokia lygtimi: $\lambda_\infty = U + V$. Čia U reiškia teigiamo iono, arba kationo, molekulinį laidumą, o V reiškia neigiamo iono, arba aniomo, molekulinį laidumą. Vadinasi, mo-

lekulinis laidumas yra aditivė elektrolitų savybė ir todėl išreiškiama kaipo kationų ir anionų laidumų suma. Šitas Kohlrauscho bandymais nustatytas faktas žinomas kaipo Kohlrauscho dėsnis.

Skandinavijos didelis fizikas Svante Arrhenius, atsižvelgdamas į tai, kad elektrolito laidumo kaltininkais yra ionai ir kad ekvivalentinis, arba molekulinis, elektrodo laidumas auga augant praskiedimui (t. y. mažėjant koncentracijai), padarė iš to išvadą, kad tirpstant elektrolitui vandeny jis disocijuoja ionais ir šita disocijacija darosi pilna prie didelio praskiedimo. Jis parodė, kad bet kuriai tirpalo koncentracijai galima nustatyti disocijacijos laipsnis, jeigu išmatuoti molekulinį laidumą λ_v šitai koncentracijai ir nustatyti molekulinis laidumas λ_∞ prie begalinio praskiedimo. Anot Arrheniuso, disocijacijos laipsnis $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ (žiūr. Prof. V. Čepinskis, „Magnetizmas ir Elektra", 15 §, 210—211 pusl.). Šita elektrolitinė disocijacija Arrhenius aiškino ir osmotinio spaudimo padidėjimą elektrolitams ir parodė, kad remiantis Kohlrauscho laidumo matavimais galima įvairiems elektrolitams apskaityti van't Hoffo koeficijentą i, nes $i = 1 + \alpha\ (k-1)$. Čia α yra disocijacijos laipsnis, o k — teigiamų ir neigiamų ionų skaičius, kurie susidaro tirpstant elektrolitui vandenyje. Tuos pačius van't Hoffo koeficijentus i įvairiems elektrolitams galima apskaityti iš garų spaudimo depresijos, iš temperatūros stingimo depresijos, iš virimo temperatūros pakilimo, nes visais tokiais atvejais i yra santykis išmatuoto dydžio ir to dydžio, kuris turėtų būti, jeigu galiotų van't Hoffo praskiestų tirpalų dėsnis. Arrhenius sulygino i apskaitytus iš laidumo matavimų ir kitokiais būdais ir parodė, kad i apskaitytas įvairiais būdais išeina tas pats (žiūr. prof. V. Čepinskio „Magnetizmas ir Elektra", 212—213 pusl. ir „Termodinamika", 3 §, 67—68 pusl.).

Šita Arrheniuso elektrolitinės disocijacijos hipotezė, arba teorija, atrodo labai paprasta, jeigu grįžti prie Berzeliuso pažiūrų, kad tarp atomų molekulose veikia elektriški ryšiai. Kada molekulos patenka į mediumą didelės dielektrinės konstantos, kaip, sakysime, vanduo, tai elektros traukos jėga, einant Kulono dėsniu žymiai silpnėja (elektros traukos jėga

$F = \frac{E_1 \cdot E_2}{Dr^2}$. Čia E_1 ir E_2 reiškia atomų, arba atomų grupių, elektros įlydžius, r reiškia atokumą tarp atomų, arba atomų grupių, ir D reiškia dielektrinę konstantą. (Juo ta konstanta bus didesnė, juo silpnesnė bus elektros traukos jėga). Todėl atomai, arba atomų grupės, darosi palaidesnės ir prie didelio praskiedimo, vadinasi, prie sulyginti didelių atokumų tarp atomų, jie gali tapti ir visiškai palaidais. Sulyginti palaidesni atomai, arba atomų grupės, su elektros įlydžiais ir vadinasi ionais. Ir kristalų struktūra, kaip šiandien nustatyta Rentgeno spindulių pagalba, rodo, kad kristalus sudaro ne molekulės, bet atomai, arba atomų grupės, ir kad tarp tų atomų veikia elektros traukos jėga. Taip paprastas druskos kubas, sudarytas iš Na ir Cl ionų: kiekvienas Na ionas apsuptas 6 Cl ionais ir kiekvienas Cl ionas apsuptas 6 Na ionais. Kada paprastas druskos kristaliukas patenka į vandenį, tai elektriški ryšiai tarp atomų silpnėja ir kristaliukas, taip sakant, subyra į ionus.

Elektrolitinės disocijacijos teorija turi savo silpnų pusių, bet turi ir stiprių pusių. Tai reiškia, kad ji šiandien dar nėra galutinai nusistovėjusi ir reikalinga yra pataisų. Šitą klausimą mes irgi atidėsime sekantiems skyriams, o dabar pažiūrėsime, kokiais argumentais galima paremti Arrheniuso teoriją ir kiek šitos teorijos išvados atatinka tikrenybę, arba, tiksliau sakant, kiek šitos teorijos pagalba galima interpretuoti įvairius žinomus mums chemiškus faktus.

Pirmiausia pažymėsime, kad visa eilė elektrolitų fizinių savybių rodo aiškų aditivumą, t. y. gali būti išreikšta kaipo ionų savybių suma.

Viršuj paminėtas Kohlrauscho dėsnis yra tokio aditivumo išraiška: einant šituo dėsniu, molekulinis elektrolito laidumas yra lygus jo ionų laidumų, arba judrumų, sumai.

Tas pat reikia pasakyti apie elektrolitų osmotinį spaudimą. Tasai dydis pareina tiktai nuo atomų, arba atomų grupių, arba ionų skaičiaus tam tikrame tūryje ir nieko bendra neturi su chemiška šitų ionų individualybe. Mes galime paimti tokias dvi druskas, kaip KCl ir $NaNO_3$ ir galime surasti tokias koncentracijas ir vienai ir antrai druskai, kad ionų skaičius tam tikrame tūryje ir vienu ir kitu atveju bus tas pats. Taip paruošti tirpalai KCl ir $NaNO_3$ reikš tą patį osmotinį spaudimą.

Kadangi garų spaudimo depresija, stingimo temperatūros depresija, virimo temperatūros pakilimas, tirpingumo depresija yra didžiai proporcingi osmotiniam spaudimui, tai ir šitos elektrolitų savybės irgi yra aditivės.

Elektrolitų lyginamasis svoris irgi yra aditivus dydis. Aplamai tam tikrose koncentracijos ribose tirpalų tankumą galima išreikšti tokia formule: $\varrho = \varrho_0 + \alpha c + \alpha_1 c^2$ arba, atmetant koncentracijos narį antrame laipsnyj: $\varrho = \varrho_0 + \alpha c$. Čionai ϱ_0 reiškia tirpintuvo lyginamąjį svorį, α, α_1 reiškia tam tikras konstantas, charakteringas tam tikrai medžiagai, c reiškia medžiagos (tirpinio) koncentraciją ir ϱ tirpalo lyginamąjį svorį.

Paėmę dviejų medžiagų A ir B tirpalus mes atatinkamai turėsime dvi lygti: $\varrho = \varrho_0 + \alpha c$,

$$\varrho = \varrho_0 + \beta c_2.$$

Sumaišius tokius du tirpalus, mišinio tankumas bus: $\varrho = \varrho_0 + \alpha c_1 + \beta c_2$. Mes galime binarinio elektrolito ionus traktuoti kaipo atskiras medžiagas A ir B ir todėl taikyti paskutinę lygtį lyginamajam svoriui apskaityti tirpalams tokių elektrolitų, kaip NaCl, NaBr, NH_4Cl ir NH_4Br.

Paimsime paminėtų čia elektrolitų tirpalus decinormalinės koncentracijos ir pažymėsime kationo Na+ charakteringą koeficijentą ženklu α, aniono Cl^- ženklu β, aniono Br^- ženklu γ ir kationo amonio NH_4^+ ženklu δ. Tad taikydami paskutinę lygtį šitų eletkrolitų tirpalams ir atsižvelgdami į tai, kad tirpintuvo vandens lyginamasai svoris $\varrho_0 = 1$ mes gausime tokias lygtis: $\varrho_{NaCl} = 1 + 0{,}1\ (\alpha + \beta)$;

$$\varrho_{NaBr} = 1 + 0{,}1\ (\alpha + \gamma):$$

$$\varrho_{NH_4Cl} = 1 + 0{,}1\ (\delta + \beta);$$

$$\varrho_{NH_4Br} = 1 + 0{,}1\ (\delta + \gamma);$$

Atimdami nuo pirmosios lygties antrąją ir nuo trečiosios ketvirtąją, mes gausime:

$$\varrho_{NaCl} - \varrho_{NaBr} = \varrho_{NH_4Cl} - \varrho_{NH_4Br}.$$

Žinomi mums faktai atatinka šitą išvadą ir, vadinasi, mes čia turime elektrolitų tirpalų lyginamojo svorio aditivumo aiškų įrodymą.

Pagal Lorentza-Lorenzą lyginamoji medžiagos refrakcija išreiškiama tokia formule: $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{G}{d}$. Padauginę lygina-

mąją refrakciją į molekulinį svorį gauname molekulinę refrakciją. Šitoje formulėje n reiškia lūžimo koeficijentą, d — bandomosios medžiagos tankumą ir G — paimtą jos svorį. Taigi elektrolito tirpalo lyginamąją refrakciją galima apskaityti kaipo atskirų komponentų (čia ionų) lyginamųjų refrakcijų sumą su ta, tačiau, sąlyga, kad komponentų elektroninės sistemos mišinyje pasilieka be atmainos, kitaip sakant, kada mes turime pakankamai praskiestą sitemą taip, kad dėl pakankamai padidėjusio tarp ionų atokumo vieno iono elektroninės sistemos įtaka antrojo iono elektroninei sistemai galima ignoruoti. Todėl visais tais atvejais, kada mes susiduriame su prasilenkimais su aditivumo dėsniu, tenka manyti, kad viena komponenta turi įtakos antrai komponentai. Iki to nėra, išmatavus vandens refrakciją ir nustačius tam tikrus koeficijentus ionams, galima iš anksto apskaityti elektrolito tirpalo lūžimo koeficijentai. Praskiestiems tirpalams tokie apskaitymai duoda tokius dydžius, kurie visiškai atatinka išmatuotus dydžius.

Tokį pat aditivumą mes pastebėsime sekdami elektrolitų optišką aktingumą, kaip rodo sekanti lentelė, kurioje paduoti poliarizacijos plokštumos molekuliniai sukimai eilei chinino rūkšties druskų: visais atvejais buvo pavartoti tos pačios koncentracijos tirpalai, būtent $\frac{N}{7}$.

Druska	Mol. poliar. plokštumos sukimas
K — chinatas	48,8
Na — „	48,9
NH_4 — „	47,9
Ba — „	46,6
Sr — „	48,7
Mg — „	47,8

Taigi mes matome, kad visos tos druskos pasižymi tuo pačiu molekuliniu poliarizacijos plokštumos sukimu. Todėl aišku, kad optiškai aktinga komponenta čia yra chinino rūkšties anionas, bet ne pati chinino rūkštis $C_{20}H_{24}O_4N_2$, nes pastarosios laisvoje būklėje molekulinis sukimas yra tik 43,4.

Tas pat reikia pasakyti apie kamparo rūkšties ($C_{10}H_{16}O_4$) druskas. Tos rūkšties Na, K, Li, Ba, Ca, Mg, NH_4 ir tt. druskos, esant tam pačiam praskiedimui, vienodai suka

poliarizacijos plokštumą, būtent molekulinis tų druskų sukimas yra lygus 39°. Tuo tarpu laisvos kamparo rūkšties molekulinis sukimas yra 93°. Vadinasi, ir čia optiškai aktinga druskų dalis yra ne pati kamparo rūkštis, bet jos anionas.

Vienodas įvairių druskų molekulinis sukimas buvo žinomas kaipo Oudemann'o dėsnis dar prieš paskelbiant elektrolitinės disocijacijos teoriją. Taigi šita teorija duoda tinkamą Oudemann'o dėsnio interpretaciją.

Tai pat reikia pasakyti ir apie absorpcijos spektrus. Aditivumą šitoje srityje 1892 mt. konstatavo Ostwaldas, sekdamas įvairių permanganatų absorpcijos spektrus prie praskiedimo 0,002N. Pasirodė, kad gaunama toje pačioje spektro vietoje ir tie patys absorpcijos bruožai Na, K, amonio ir tt. permanganatams. Taigi ir čia absorpcijos kaltininkas yra bendras visiems permanganatams anionas $Mn.O_4^-$. Tiesa, kiek vėliau Mertonas pakartojo Ostwaldo tyrinėjimus ir ištyrė permanganatų absorpcijos spektrus įvairiuose tirpintuvuose. Jis įrodė, kad žemos dielektrinės konstantos tirpintuvuose, vadinasi, tokiomis sąlygomis, kuriomis visiškai neturi vietos elektrolitinė disocijacija, taip pat visi permanganatai pasižymi tais pačiais absorpcijos bruožais ir tose pačiose spektro vietose. Taigi Mertono tyrinėjimai tarytum rodo, kad absorpcija čia ne tiek pareina nuo aniono MnO_4^-, kiek nuo radikalo MnO_4. Bet Mertono tyrinėjimai palieka galioje permanganatų absorpcijos spektrų Ostwaldo interpretaciją, vartojant kaipo tirpintuvą vandenį.

Mes jau pirmiau kalbėjome apie cukraus inversiją $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ ir apie esterio hidrolizę, arba saponifikaciją (muilinimą) $CH_3COO.C_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$. Šitos reakcijos, esant paprastoms temperatūroms, pasižymi labai mažu greitumu. Jos pagreitinamos pridedant tos ar kitos rūkšties. Ostwaldas, Arrhenius ir kiti konstatavo, kad sekant reakcijas praskiestuose tirpaluose reakcijos greitumas yra proporcingas pridėtos rūkšties molekuliniam laidumui ir aplamai reakcijos greitumai yra proporcingi pridėtų rūkščių koncentracijoms. Kadangi visokios rūkštys iš esmės veikia vienodai, o visoms rūkštims bendra komponenta yra vandenilis, tai manoma, kad minėtose re-

akcijose inversijos ir saponifikacijos veikia kaipo katalizatorius vandenilio ionas H^+. Einant elektrolitine disocijacijos teorija disocijacijos laipsnis $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, o tasai dydis proporcingas H^+ koncentracijai. Antra, vertus, Kohlrauschas įrodė, kad tokioms rūkštims, kaip HCl, HNO_3, H_2SO_4 λ_∞ yra tas pat. Taigi išeina, kad įvairių rūkščių efektas turėtų būti proporcingas jų molekuliniam laidumui. Ši lentelė patvirtina tokią išvadą.

	λ (1N)	k_1 (inversija)	k_2 (saponifik.)
HCl	100	100	100
HNO_3	100	100	92
H_2SO_4	59,5	54	55
CCl_3COOH	—	75	68
CH_3COOH	0,67	0,4	0,34

Molekulinis HCl laidumas prie normalinės koncentracijos priimtas čia lygiu 100 ir atatinkamai išreikšti molekuliniai laidumai kitų rūkščių. Taip pat ir inversijos greitumas, vartojant šitą rūkštį priimtas už 100 (sauvališkai). k_1 reiškia inversijos greitumo konstantą, o k_2 — saponifikacijos greitumo konstantą. Lentelė rodo aiškų paralelizmą tarp rūkščių molekulinių laidumų ir atatinkamų greitumo konstantų. Yra pakankamai ir kitų ionų katalitinio veikimo pavyzdžių, ypač hidroksilo iono OH^-.

Pasirodo, kad ir ionų nuodingumas, arba aplamai ionų fiziologinis efektas, galima tinkamai interpretuoti, išeinant iš elektrolitinės disocijacijos teorijos. Paul, Kroenig ir kiti ištyrė įvairių druskų veikimą bakterijas ir sporas ir parodė, kad aplamai tas veikimas yra toksai, kokio galima laukti remiantis elektrolitinės disocijacijos teorija. Pavyzdžiui, visos K druskos reiškia tą patį nuodingumo laipsnį, jeigu tiktai iono K^+ koncentracija tose druskose yra ta pati. Panašių pavyzdžių galima rasti gražioje Arrheniuso knygoje „Immunochemija".

Toliau, dar 1842 metais, Hesso nustatytas druskų termoneutralumo dėsnis yra rimta elektrolitinės disocijacijos teorijos parama. Tasai Hesso dėsnis sako, kad maišant praskiestus įvairių druskų tirpalus, pavyzdžiui, praskiestus tirpalus K_2CO_3 ir Na_2SO_4 nebūna jokio šilimos efekto. Šitoki nulinį

efektą galima čia suprasti tiktai išeinant iš to, kad tirpaluose mes turime jonus K^+ ir $CO_3^=$ resp. Na^+ ir $SO_4^=$ ir, vadinasi, sumaišius tas druskas mes turėsime tuos pačius jonus ir negalima bus pasakyti, kurie iš $CO_3^=$ priklauso Na ir K ir kiek Na jonų arba K jonų priklauso SO_4 jonams. Reikia tačiau pasakyti, kad šitas termo-neutralumo faktas prieštarauja Arrheniuso dalinos disocijacijos teorijai ir yra argumentas už visišką tokių elektrolitų disocijaciją. Prie šito klausimo mes dar grįšime paskiau.

Paskui didžioji neorganinių reakcijų dauguma, ypač visos tos reakcijos, kurios vartojamos analitinėje chemijoje, galima tinkamai interpretuoti tiktai remiantis elektrolitine disocijacijos teorija. Pavyzdžiui, visos tirpstančios Ba druskos duoda tą patį bario sulfatą su visais tirpstančiais sulfatais, lygiai kaip sidabro nitratas $AgNO_3$ duoda kritulį AgCl su visais tirpstančiais chloridais, kaip KCl, NaCl, $CaCl_2$ ir tt. Visais tokiais atvejais mes turime charakteringas ionų reakcijas ir visos tos ionų reakcijos yra „mirksnio" reakcijos. Taigi kokybinė ir kiekybinė analizė remiama panašiomis ionų reakcijomis.

Bet, sakysime, druska $KAg(CN)_2$ neduoda kritulio su druska KCl. Tokių reakcijų mes žinome daug ir jos nesudaro išimties ir neprieštarauja elektrolitinės disocijacijos teorijai. Dalykas tas, kad $KAg(CN)_2$ yra dviguba druska, arba vadinamas kompleksinis junginys, ir šita druska tirpdama duoda jonus K^+ ir $Ag(CN)_2^-$, kaip rodo šitos druskos tirpalų jonų migracijos matavimai. Vadinasi, šitoje druskoje sidabras sudaro kompleksinio aniono dalį ir todėl negali reaguoti su Cl anionu.

Pagaliau neutralizacijos reakcija yra stipri parama elektrolitinės disocijacijos teorijai todėl, kad, atmetus šitą teoriją, būtų visiškai nesuprantama, kodėl įvairios rūkštys ir įvairios bazės neutralizuodamos vienos kitas reiškia tą patį šilimos efektą. Tai liečia neutralizaciją praskiestuose tirpaluose, pavyzdžiui, $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ (mes čia reakcijos lygtyje nerašome vandens, kuriame ištirpinta bazė ir rūkštys, nes šitas vandens kiekis figuruoja kaip iš vienos taip ir iš kitos reakcijų pusės). Priimdami elektrolitinės disocijacijos teoriją ir rašydami tą pačią reakciją ionų ženklais, mes gausime:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O.$$

Čia Na ir Cl kaip buvo ionais, taip ir lieka ionais. Bet vandenilio ionai ir hidroksilo ionai jungiasi tarp savęs, nes, kaip pamatysime toliau, gali vieni su kitais egzistuoti tiktai be galo mažomis koncentracijomis. Paimsime dar kitą tos pačios rūšies reakciją: $HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O$, arba rašysime ionų ženklais: $H^+ + NO_3^- + K^+ + OH^- = K^+ + NO_3^- + H_2O$. Taigi bendras vienai ir antrai reakcijai dalykas yra vandens susidarymas. Tame ir yra neutralizacijos reakcija einant elektrolitinės disocijacijos teorija. Ir tik šita reakcija yra šilimos efekto priežastis, nes kiti ionai, įvykus neutralizacijai, pasilieka toje pačioje būklėje, kurioje jie buvo prieš neutralizaciją. Todėl, imdami pakankamai praskiestus rūkščių ir šarmų tirpalus, gauname stiprioms rūkštims ir bazėms tą patį šilimos efektą, būtent 13,8 Cal. (didžiųjų kalorijų). Tai matyti iš sekančių dviejų lentelių.

Praskiesti žemiau paduotų rūkščių tirpalai neutralizuojami praskiestu šarmu NaOH.

HCl	13,7 Cal.
HBr	13,7 „
HJ	13,7 „
$HClO_3$	13,8 „
$HBrO_3$	13,8 „
HJO_3	13,8 „
HNO_3	13,7 „

Praskiesti žemiau paduotų šarmų tirpalai neutralizuojami praskiesta rūkštimi HCl.

LiOH	13,8 Cal.
NaOH	13,7 „
KOH	13,7 „
$Ba(OH)_2$	13,9 „
$Ca(OH)_2$	13,9 „
$N(CH_3)_4OH$	13,7 „

Šitokį neutralizacijos efektą galima išaiškinti tik elektrolitinės disocijacijos teorijos pagalba.

Taigi vidutiniškai 13,8 Cal. yra susidarymo šilima vandens iš vandenilio ir hidroksilo ionų, o susidarymo šilima 1 gr. mol. vandens iš elementų vandenilio ir deguonies yra 68,4 Cal.

Parašysime abidvi šitas reakcijas viena po antros, pažymėdami paliusuotą šilimą ženklu — :

$$H_2 + O = H_2O - 68{,}4;$$
$$H^+ + OH^- = H_2O - 13{,}8.$$

Atėmę iš pirmosios lygties antrąją, gausime:

$H_2 + O - H^+ - OH^- = -54{,}6$ arba $H_2 + O = H^+ + OH^- - 54{,}6$.

Šita reakcija yra elementarinių vandenilio ir deguonies ionizacijos reakcija. Taigi ionizuodamosi šitos dujos paliuosuoja šilimą. „Termodinamikoje" (žiūr. 8 §, 179—181 p.) mes jau priėmėme vandenilio normalinį potencialą už nulį. Tai galima pagrįsti tuo, kad vandenilio ionizacijos šilima yra labai mažas dydis, apie 2 Cal. Vadinasi, nedarydami didelės klaidos, galime vandenilio ionizacijos šilimą prilyginti nuliui. Tad deguonies ionizacijos šilima, arba hidroksilo iono susidarymo šilima sulig paskutine lygtimi bus —54,6 Cal. Antra vertus, reikia išaikvoti energiją 54,6 Cal. didumo, kad išlydintum hidroksilo joną.

Žinant įvairių junginių, kaip HCl, KOH, susidarymo šilimas ir žinant vandenilio ir deguonies ionizacijos šilimas, galima apskaityti Cl ir K elementų ionizacijos šilimas, o jau žinant šitų elementų ionizacijos šilimas, galima apskaityti tuos pačius dydžius ir kitiems elementams, išeinant iš tų elementų junginių susidarymo šilimų. Prie šito dalyko savo laiku mes dar grįšime.

Reikia tačiau turėti galvoje, kad neutralizuojant silpnas rūkštis stipriomis bazėmis, arba priešingai, gaunama neutralizacijos šilimos arba didesnės arba mažesnės kaip 13,8. Elektrolitinė disocijacijos teorija padeda mums suprasti ir tokius išimtinus atsitikimus. Sekančios dvi lentelės duoda tokių išimtinų atsitikimų pavyzdžius.

Neutralizacija silpnų rūkščių praskiesta baze NaOH		Neutralizacija silpnų bazių praskiesta rūkštimi HCl	
HPO_3	14,3 Cal.	NH_4OH	12,2 Cal.
HFl	16,3 „	$NH_3(CH_3)OH$ . .	13,1 „
CH_3COOH	13,4 „	$NH_2(C_2H_5)_2OH$.	11,8 „
		$NH(C_2H_5)_3OH$.	8,7 „

Dalykas tas, kad silpnos bazės ir silpnos rūkštys yra tik iš dalies disocijuotos, tuo tarpu, kai stiprios bazės ir stiprios rūkštys pakankamai praskiestoje būklėje yra visiškai disocijuotos. Paimsime aplamai silpną rūkštį HA (čia A reiškia rūkšties anioną, o H yra visoms rūkštims bendras kationas). Šitos rūkšties elektrolitinė disocijacija išreiškiama lygtimi $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$. Taikydami šitai reakcijai masių veikimo dėsnį, gausime: $K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$ Čia kampuotuose skliaus-

tuose pažymėtos ionų ir nedisocijuotos rūkšties koncentracijos. Kadangi mes imame neutralizacijai stiprų šarmą NaOH, tai tasai šarmas duoda sulyginti daug OH^- ionų, tuo tarpu, kai dėl silpnos rūkšties disocijacijos H^+ ionų yra labai maža. Todėl tie vandenilio ionai bus neutralizuoti hidroksilo ionais ir koncentracija vandenilio ionų disocijacijos konstantos formulėje bus sumažinta. Tai reiškia, kad silpna rūkštis disocijuos toliau, kol bus atstatyta pusiausviros padėtis. Susidarę dėl disocijacijos vandenilio ionai vėl bus neutralizuoti, silpna rūkštis disocijuos vėl toliau ir tt. kol visa rūkštis bus neutralizuota. Taigi šitai disocijacijai įvykti reikalinga arba suteikti tam tikrą šilimos kiekį arba tam tikras šilimos kiekis, vykstant silpnos rūkšties disocijacijai, paliuosuojamas. Tai, kas čia pasakyta apie silpnas rūkštis, žodis į žodį galima pakartoti apie silpnas bazes. Vadinasi, teigiama arba neigiama silpnų bazių arba silpnų rūkščių disocijacijos šilima yra priežastimi to, kad panašiais atvejais neutralizacijos šilima būna didesnė arba mažesnė kaip tokiais atvejais, kada mes turime visiškai disocijuotas rūkštis ir bazes (kitaip sakant, stiprias rūkštis ir bazes). Pavyzdžiui, acto rūkšties neutralizacijos šilima yra —13,4, o stiprios rūkšties neutralizacijos šilima yra 13,8. Taigi —13,4 — (—13,8) = +0,4 Cal. yra acto rūkšties disocijacijos šilima. Vadinasi, elektrolitinė acto rūkšties disocijacija vyksta absorbuojant 0,4 Cal. per grammolekulą. Tiksliai kalbant, šitą skaičių reikėtų dar pataisyti dėl tos acto rūkšties dalies, kuri tirpale yra jau disocijuota. Paimsime dar vieną metafosforo rūkšties HPO_3 pavyzdį. Neutralizacijos šilima yra —14,3 Cal. Vadinasi, —14,3 — (—13,8) = —0,5 Cal. yra metafosforo rūkšties disocijacijos šilima. Taigi metafosforo rūkštis disocijuodama paliuosuoja šilimą. Ir čia skaičius —0,5 yra tik apytikris. Jį dar reikia pataisyti dėl tos metafosforo rūkšties dalies, kuri jau yra disocijuota vandeny.

Pagaliau čionai dar priminsime, kad „Termodinamikos" 8 §, 176—184 pusl. trumpai išdėstyta Nernsto elementų potencialų teorija ir galvaninių elementų elektrovaromosios jėgos teorija, kuriose irgi pagrindinis dalykas yra ionų savybių aditivumas. Galvaninių elementų elektrovaromoji jėga visuomet yra lygi algebrinei sumai potencialų kontakto vietose metalo ir elektrolito, metaloido ir elektrolito ir elektrolito ir elektrolito.

Pažiūrėsime dabar kai kurių išvadų, kurių galima padaryti iš elektrolitinės disocijacijos teorijos, ir kiek tos išvados sutinka su tikrenybe. Jeigu mes turime elektrolite palaidus ionus, tai, įmerkę į elektrolitą du elektrodus ir pridėję prie tų elektrodų tam tikrą potencialų skirtumą, sudarysime ionų judėjimą. Teigiami ionai, arba kationai, slinks neigiamo elektrodo, arba katodo, link, o neigiami ionai, arba anionai, slinks anodo link. Šitas ionų judėjimas elektrolite ir yra tai, ką mes vadiname elektros srove. Tuo pačiu laiku, einant Faraday'aus elektroližės dėsniu, ant elektrodų bus išlydinami ionai. Jeigu išmesti ant elektrodo ionai būtų papildyti atėjusiais ionais, tai mes neturėtumėm elektrodų srityje jokių koncentracijos atmainų. Iš tikrųjų dar Faraday'us pastebėjo elektrodų srityje žymias koncentracijos atmainas ir iš čia jis padarė išvadą, kad aplamai kationai ir anionai slenka nevienodu greitumu ir todėl nevienodai dalyvauja tam tikro elektros kiekio perkėlime.

Pažymėsime ženklu V tūrį, kuriame yra 1 gr. mol. elektrolito ir to elektrolito disocijacijos laipsnį ženklu α. Įsivaizduokime du elektrodus atokume 1 cm. vienas nuo antro ir 1 cm.^{2} ploto kiekvienas elektrodas. Taigi tarp tų elektrodų turime 1cm.^{3} elektrolito tirpalo. Tegu prie elektrodų pridėta elektrovaromoji jėga E voltų. Tad, einant Ohmo dėsniu, srovė $J = \frac{E}{R} = E \cdot l$. Čia R reiškia elektrolito tirpalo lyginamąją varžą, o l lyginamąjį laidumą. Pažymėsime dabar kationo greitumą cm. per sekundę ženklu u_c ir aniono greitumą ženklu v_a. Šitie greitumai galioja tada, kada mes turime du elektrodus atokume 1 cm., kiekvienas elektrodas 1 cm.^{2} ploto ir kada prie tų elektrodų pridėta elektrovaromoji jėga 1 voltas (elektrovaromoji jėga apskaityta 1 cm. atokumo, vadinasi, potencialo gradientas. Taigi čia potencialo gradientas yra 1 voltas). Mes dabar galime išreikšti srovę dydžių u_c ir v_a pagalba. Jeigu tūryje V yra 1 gr. mol. elektrolito, tai tūryje 1 cm.^{3} yra $\frac{1}{V}$ gr. mol. elektrolito. Turėdami binarinį elektrolitą, pavyzdžiui NaCl arba HCl ir priimdami disocijacijos laipsnį lygų α, mes turėsime tame cm.^{3} $\frac{\alpha}{V}$ kationų ir tiek pat

anionų. Einant Faraday'aus dėsniu, kiekvienas teigiamo ar neigiamo iono ekvivalentas neša su savimi F = 96.540 kulonų teigiamos arba neigiamos elektros. Taigi kiekvieno kationo elektros laidumas bus $F \cdot E \cdot u_c$ ir kiekvieno aniono $F \cdot E \cdot v_c$, jeigu prie elektrodų pridėta elektrovaromoji jėga E. (Vadinasi, prie šito potencialų skirtumo tarp elektrodų ionų greitumas bus $E \cdot u_c$ ir $E \cdot v_a$). Kadangi 1 cm.³ mes turime $\frac{\alpha}{V}$ kationų ir tiek pat anionų, tai srovė tarp elektrodų atokume 1 cm. kiekvienas 1 cm.² ploto prie potencialų skirtumo tarp jų E voltų bus: $E \cdot l = \frac{\alpha}{V} \cdot F \cdot E\,(u_c + v_a)$. Prie labai didelio praskiedimo mes turime visišką disocijaciją. Vadinasi, $\alpha = 1$. Tad $E \cdot l_\infty = \frac{F \cdot E}{V_\infty}(u_c + v_a)$. Iš šitų dviejų lygčių išeina $\alpha = \frac{l \cdot V}{l_\infty V_\infty} = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Čia ženklu λ pažymėti molekuliniai laidumai prie praskiedimo V ir prie praskiedimo V_∞ (priminsime, kad molekulinis laidumas yra lygus lyginamajam laidumui 1 padaugintam į tūrį V, kuriame yra 1 gr. mol. elektrolito). Taigi molekulinis laidumas prie begalinio praskiedimo $l_\infty \cdot V_\infty = F\,(u_c + v_a)$, o einant Kohlrauscho dėsniu, $\lambda_\infty = U_c + V_a$. Kaip jau matėme, U_e yra kationo molekulinis arba ekvivalentinis laidumas, o V_a yra aniono molekulinis laidumas. Vadinasi, $U_c = F \cdot u_c$ ir $V_a = F \cdot v_a$. Iš čia mes turime:

$$\frac{U_c}{V_a} = \frac{u_c}{v_a} \text{ arba } \frac{U_c}{U_c + V_a} = \frac{u_c}{u_c + v_a} \text{ arba } \frac{V_a}{U_c + V_a} = \frac{v_a}{u_c + v_a}.$$

Šitie paskutiniai dydžiai pavadinti Hittorfo ionų transporto skaičiais, nes jie rodo, kokią dalį perėjusios per elektrolitą elektros perkelia kationai viena kryptimi ir anionai priešinga kryptimi. Aišku, kad suma šitų transporto skaičių visuomet bus lygi vienetui. Taigi, jeigu bus nustatytas transporto skaičius vienam ionui, tai antrojo iono transporto skaičius bus vienetas minus pirmojo iono transporto skaičius.

Antra vertus, einant Faraday'aus dėsniu, srovė J per laiką t išmeta, sakysime, ant katodo e.J.t gramų medžiagos. Čia e reiškia medžiagos elektrocheminį ekvivalentą. Jeigu iš pradžios elektrodo srityje, sakysime, tūryje v buvo m gr. medžiagos, tai praėjus srovei turėtų būti m — e.J.t gramų.

Sakysime, kad faktinai randama n gramų medžiagos ir skaičius $n > m - e.J.t.$ Tai reiškia, kad einant srovei į katodo sritį, atėjo $n - m + e.J.t$ gr. kationų. Šitas kationų kiekis atitinka tam tikrą kiekį perkeltos elektros, o iš viso praėjusios elektros kiekis proporcingas e.J.t. Aišku, kad $\frac{n-m+e\cdot J\cdot t}{e\cdot J\cdot t} = \frac{U_c}{U_c+V_a} =$ kationo transporto skaičiui. Taigi, nustatant elektrolito koncentracijas anodo ir katodo srityje prieš praleidžiant srovę ir praleidus srovę ir žinant, kiek iš viso praleista srovės, galima surasti transporto skaičius aniono ir kationo. Visą eilę tokios rūšies tyrinėjimų yra atlikęs Bonno universiteto fizikas W. Hittorfas 1853—1859 metais. Jis nustatė visai eilei ionų transporto skaičius ir jau iš tų transporto skaičių ir ionų laidumų buvo apskaityti paskiau įvairių ionų absoliutiniai greitumai (žiūr. prof. V. Čepinskio „Magnetizmas ir Elektra", 213—217 pusl. Ten išdėstyti ir matavimo metodai).

Jau Hittorfas konstatavo, kad šitie ionų transportų skaičiai ir, vadinasi, jų greitumai iš dalies pareina nuo elektrolito koncentracijos ir kad dažnai vadinami elektriškos endosmozės apsireiškimai komplikuoja transporto skaičių nustatymą. Elektriška endosmozė yra tame, kad ypač siauruose kanaluose visas elektrolitas slenka tam tikro elektrodo link, pavyzdžiui, vanduo slenka dažniausiai anodo link, nes užtaisytas neigiamai. Aišku, kad toki vandens migracija bus priežastimi klaidų, nustatant ionams transporto skaičius.

Be to, yra pakankamai davinių manyti, kad ionai, ypač kationai, jungiasi su vandeniu. Šita ionų hidratacija dažnai irgi būna priežastimi klaidų nustatant ionams transporto skaičius, nes, susijungęs su ionu vanduo, keliauja kartu su ionu ir tai turi įtakos iono greitumui, vadinasi, ir iono transporto skaičiui. Taigi nustatyti Hittorfo ionų transporto skaičiai nėra tikri skaičiai ir yra reikalingi pataisų.

Norint nustatyti tikruosius transporto skaičius reikia pridėti prie elektrolito tirpalo kokios nors indiferentiškos medžiagos, kuri nesijungia su ionais. Tokia medžiaga vadinama stacionarinė, arba referencijos medžiaga. Pavyzdžiui, prie elektrolito galima pridėti cukraus ir spręsti apie vandens mi-

graciją, arba judėjimą, ir, vadinasi, apie vandens koncentracijos atmainas elekrodų srityje iš cukraus koncentracijų atmainų, o tas pastarasias galima sekti poliarimetru (arti nuo to elektrodo, kur vandens koncentracija padidės, cukraus koncentracija sumažės ir priešingai). Toks ir yra iš esmės Washburn'o metodas tikriesiems transporto skaičiams nustatyti. Sekanti lentelė rodo skirtumą tarp Hittorfo transporto skaičių ir tikrųjų transporto skaičių.

Elektrolitas	Hittorfo skaičius kationui	Tikrasis skaičius	Transporto skaičius prie begal. praskied
HCl	0,82	0,844	0,833
CsCl	0,485	0,491	0,491
KCl	0,482	0,495	0,495
NaCl	0,366	0,383	0,396
LiCl	0,278	0,304	0,330

Visi šitie elektrolitai paimti, esant koncentracijai 1,3N. Lentelė rodo, kad tikrieji, arba pataisyti, transporto skaičiai kationams yra didesni kaip Hittorfo skaičiai. Be to, iš lentelės matyti, kad esant labai dideliam praskiedimui transporto skaičiai, nustatyti paprastu metodu, mažai skiriasi nuo tikrųjų transporto skaičių.

Nustačius binariniam elektrolitui molekulinį laidumą, esant labai dideliam praskiedimui $\lambda_\infty = U_c + V_a = (u_c + v_a)\ F$ ir transporto skaičius jo ionams $\frac{U_c}{U_c+V_a}$ ir $\frac{V_a}{U_c+V_a}$ galima apskaityti absoliutinius ionų greitumus potenciało gradientui 1 voltas. Pavyzdžiui, elektrolito KCl molekulinis laidumas begalinlam praskiedimui $\lambda_\infty = 130$. Taigi $u_c + v_a$ šitam elektrolitui yra lygus $\frac{130}{F} = \frac{130}{96540} = 0{,}001347$ cm. per sekundę. Transporto skaičiai kationo K^+ ir aniono Cl^- yra iš eilės: 0,496 ir 0,54. Taigi absoliutinis greitumas kationo K^+ yra 0,001347. 0,496 = 0,00067 cm. per sekundę, o aniono Cl^- tasai greitumas yra 0,001347 . 0,504 = 0,00068 cm. per sekundę. Šitie du skaičiai gangreit lygūs, nes K ir Cl masės mažai skiriasi. Aplamai ionų greitumai tirpaluose yra maži dydžiai. Ionai ne tiek slenka kiek šliaužia. Augant veikiančiai išorinei jėgai, kitaip sakant, augant potencialų gradientui ionų greitumas

proporcingai auga. Sekanti lentelė duoda absoliutinius kai kurių ionų greitumus, nustatytus laidumo ir transporto skaičių matavimais.

Ionas	Greitumas	Ionas	Greitumas
K^+	0,00066	H^+	0.00320
NH_4^+	0,00066	Cl^-	0,00069
Na^+	0,00045	NO_3^-	0,00064
Li^+	0,00026	ClO_3^-	0,00057
Ag^+	0,00057	OH^-	0,00181
$Cr_2O_7^{--}$	0,00473	Cu^{++}	0,00031

Kada ionai nudažyti, kaip, pavyzdžiui, Cu^{++} mėlynai, arba MnO_4^- vyšniniai, arba $CrO_4^=$ geltonai, galima ionų judėjimą sekti tiesioginai akimis ir su pagalba skalos ir mikroskopo galima tiesioginai išmatuoti absoliutinis ionų greitumas. Be to, H^+ ionų judėjimą galima sekti elektrolite, prie kurio pridėta vienas kitas lašas šarmo ir fenolftaleino. Toksai elektrolitas bus nudažytas raudonai, bet H^+ ionai jungsis su OH^- ionais ir toje vietoje, kur toks susijungimas įvyks, nudažymas išnyks. Vadinasi, tokiais atvejais galima sekti, kaip slenka riba tarp nudažytos ir nenudažytos elektrolito dalių. Aišku, kad tos ribos greitumas bus vandenilio ionų greitumas. Pagaliau interferometru galima sekti ir nenudažytų ionų judėjimai, nes iono pakeliui elektrolite mes turėsime mažas koncentracijos atmainas ir, vadinasi, mažas refrakcijos atmainas, o tas refrakcijos atmainas galima sekti interferometru.

Smulkius aprašymus visokių tiesioginių metodų ionų greitumams matuoti galima rasti fizikos kursuose (žiūr. prof. V. Čepinskio „Magnetizmas ir elektra", 15 §, 215—216 pusl.).

Arrheniuso teorija priima palaipsnę elektrolitų disocijaciją. Sulig šitos teorijos visiška elektrolito disocijacija įvyksta tik prie labai didelio praskiedimo. Disocijacijos laipsnis, kaip jau matėme, yra $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Reikia tačiau turėti galvoje, kad šitas būdas disocijacijos laipsniui apskaityti tinka tik tada, kada ionų judrumas, arba ionų laidumas, nepareina nuo koncentracijos. Kaip jau matėme kalbėdami apie transporto skaičius, šitie skaičiai, vadinasi, ir ionų laidumas, pareina nuo koncentracijos ir todėl disocijacijos laipsnis apskaitytas iš laidumo,

yra reikalingas pataisos. Šitą pataisą pats pirmutinis pasiūlė Arrhenius. Tyro vandens klampumas dažnai bus mažesnis už tirpalo klampumą, bet kai kada būna ir priešingai. Aišku, kad juo didesnis tirpalo klampumas, juo mažesnis bus ionų greitumas ir antraip. Taigi, kad iš nustatyto laidumo λ_v galima būtų surasti tikrą laidumą, reikės šitą dydį padauginti į tirpalo klampumą η. Taigi pataisytas disocijacijos laipsnis atrodo taip $\alpha = \frac{\lambda_v \cdot \eta}{\lambda_\infty \cdot \eta_o}$. Čia η, kaip jau pasakyta, reiškia tirpalo klampumą, o η_o reiškia tyro vandens klampumą, nes be galo praskiestas tirpalas bent klampumo atžvilgiu jau nebesiskirs nuo tyro vandens.

Washburn'as duoda šiek tiek kitą formulę pataisytam disocijacijos laipsniui, būtent: $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\left(\frac{\eta}{\eta_o}\right)^m$. Čia m yra konstanta, charakteringa elektrolitui ir yra ribose nuo 1 iki 1,2.

Pabrėšime čionai, kad apskaityti šituo būdu disocijacijos laipsnis galima tik binariniams elektrolitams, kaip, pavyzdžiui, KCl, NH_4NO_3, $CuSO_4$ ir pan., nes šitie elektrolitai, esant visiškai disocijacijai, duoda du ionu kiekvienai gr. mol., tuo tarpu kai, sakysime, elektrolitas $ZnCl_2$ disocijuoja laipsniais: iš pradžios $ZnCl_2 \rightleftarrows ZnCl^+ + Cl^-$ ir paskui $ZnCl^+ \rightleftarrows Zn^{++} + Cl^-$. Vadinasi, tokiuose elektrolituose, kaip unibivalenčiai, mes turime tirpale trijų rūšių ionus, kuriems nustatyti koncentracijų negalima.

Pažiūrėsime dabar, koksai yra tas disocijacijos laipsnis įvairiems elektrolitams prie įvairių koncentracijų. Sekanti lentelė duoda šitą disocijacijos laipsnį $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ (vadinasi, nepataisyta) druskų eilei.

Druska	Koncentracijos grammolekulėmis per litrą								
	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,05	0,1
KCl	99,2	99,0	98,5	97,9	97,1	95,6	94,1	88,9	86,0
$LiJO_3$	99,1	98,7	97,9	97,0	95,8	93,6	91,2	83,4	78,9
$MgCl_2$	98,4	97,8	96,7	95,5	93,9	91,0	88,3	80,3	76,5
$Ba(NO_3)_2$	98,4	97,8	96,7	95,3	93,4	89,8	86,1	74,4	67,9
Tl_2SO_4	—	—	96,4	94,8	92,4	88,2	83,7	69,4	62,5
$PbCl_2$	—	—	96,0	94,3	91,7	86,5	80,3	62,7	—
$K_4Fe(CN)_6$	—	—	—	—	85,9	—	71,2	59,1	—
$CuSO_4$	96,1	94,4	90,5	86,2	80,4	70,9	62,9	—	—

Taigi iš šitos lentelės matyti, kad visų smarkiausiai disocijuotos univienvalentės druskos (binariniai elektrolitai) ir uni-bivalentės druskos. Kitų tipų druskos silpniau disocijuotos. Aplamai galima pasakyti, kad, esant koncentracijai 0,1N, binariniai elektrolitai disocijuoti ligi 85%, divalenčiai elektrolitai ir trivalenčiai elektrolitai ligi 50—60%.

Sekanti lentelė duoda nepataisytą disocijacijos laipsnį kai kurioms rūkštims ir bazėms.

Koncentracija	HCl	HNO	CH_3COOH	KOH	NH_4OH
0,001	99,0	99,0	11,7	—	11,7
0,002	98,6	98,6	8,6	98,0	8,6
0,005	98,1	—	5,7	97,5	5,5
0,010	97,2	96,9	4,1	96,3	4,0
0,020	95,7	—	3,0	93,9	3,0
0,050	94,4	93,8	1,8	92,5	1,9
0,100	92,0	92,0	1,3	91,0	1,4

Čia mes matome itin didelį skirtumą ir tarp rūkščių ir tarp bazių. Pavyzdžiui, koncentracijoje 0,1N stiprios rūkštys, kaip HCl, HNO_3, disocijuotos ligi 92%, tuo tarpu kai silpna acto rūkštis toje pačioje koncentracijoje disocijuota tik ligi 1,3%. Tas pat dėl šarmų: KOH disocijuotas ligi 91%, o NH_4OH tik ligi 1,4% .

Taigi tenka kalbėti apie stiprius elektrolitus ir silpnus elektrolitus. Visas druskas reikia priskirti prie stiprių elektrolitų, nes prie koncentracijos 0,1N net ir bivalentės druskos disocijuotos nuo 50 iki 60%. Tarp rūkščių ir bazių mes turime ir silpnus ir stiprius elektrolitus. Išaiškinti skirtumus tarp silpnų ir stiprių elektrolitų galima priimant pirmuose išimtinai elektrostatinius ryšius, o antruose kovalentingumo ryšius (žiūr. prof. V. Čepinskio „Elektroninė valentingumo teorija", 48—59 pusl.).

Skirtumas tarp pataisyto disocijacijos laipsnio ir nepataisyto daugumai elektrolitų nedidelis, nes $\frac{\eta}{\eta_1}$ daugumai elektrolitų mažai skiriasi nuo vieneto. Vadinasi, daugumai elektrolitų galima apskaityti disocijacijos laipsnis sulig formule: $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Išimtį sudaro kai kurie elektrolitai, o ypač LiCl, kaip rodo ši lentelė:

LiCl koncentracija	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	$\frac{\lambda_v \cdot \eta}{\lambda_\infty \cdot \eta_o}$
0,5	0,715	0,766
0,2	0,787	0,812
0,1	0,833	0,846
0,05	0,870	0,878
0,01	0,931	0,932

Iš šitos lentelės mes matome, kad jau praskiedime 0,01 atitaisytas ir neatitaisytas disocijacijos laipsniai LiCl sutampa, nes šitame praskiedime santykis $\frac{\eta}{\eta_o} = 1$. Bet mažesniuose praskiedimo laipsniuose (didesnėse koncentracijose) skirtumas tarp dviejų disocijacijos laipsnių itin didelis.

Mes jau matėme, kad silpniems elektrolitams, pavyzdžiui, acto rūkščiai CH_3COOH, disocijacijos laipsnis mažas net ir didesniuose praskiedimuose. Tuo tarpu, norint apskaityti disocijacijos laipsnį reikia žinoti molekulinis elektrolito laidumas tam tikrame praskiedime v ir begaliniame praskiedime. Tokiais atvejais, norint nustatyti disocijacijos laipsnį, tenka surasti silpnos rūkšties, sakysime, molekulinis laidumas įvairiose koncentracijose ir, be to, molekulinis laidumas kokios nors druskos šitos rūkšties, pavyzdžiui, CH_3COONa. Kadangi šita druska, kaip ir visos druskos, priklauso stipriems elektrolitams, tai nesunku bus nustatyti jos molekulinis laidumas λ_∞ (kitaip sakant, galima bus pasiekti pastovų dydį molekuliniam laidumui). Tad mes galime pasinaudoti Kohlrauscho lygtimi $\lambda_\infty = U_c + V_a$. Bet U_c yra laidumas Na^+, o jis yra lygus prie 18° 43,5. λ_∞ Na — acetatui prie 18° yra lygus 78,5. Vadinasi V_a (t. y. acetiono laidumas) = 78,5 — 43,5 = 35. Antra vertus, acto rūkšties molekulinis laidumas prie visiškos disocijacijos yra $\lambda_\infty = U_c + V_a = 314 + 35 = 349$, nes U_c acto rūkščiai yra H^+ iono laidumas lygus 314. Tuo būdu galima nustatyti molekulinis laidumas prie visiškos disocijacijos ir silpnoms bazėms.

Pagaliau pabrėšime čionai dar vieną įdomų Ostwaldo nustatytą faktą, būtent, dvibazinių organinių rūkščių, kaip, pav., malonines rūkšties $CH_2 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ arba gintaro rūkšties

CH_2-COOH
| · disocijaciją. Ostwaldas konstatavo, kad tokios
CH_2-COOH
rūkštys disocijuoja dviem laipsniais: iš pradžios jos atskelia vieną vandenilį, vadinasi, iš pradžios disocijuoja kaip binariniai elektrolitai, ir šita disocijacija gali pasiekti laipsnį ligi 50% ir daugiau ir tiktai pasiekus šitą disocijacijos laipsnį, vadinasi, žymiai padidėjus praskiedimui, tos rūkštys atskelia ir antrąjį vandenilį kaipo joną. Tai suprantama, nes atskelti pirmąjį vandenilį yra daug lengviau negu atskelti antrąjį vandenilį, kadangi antrasai vandenilis reikia atskelti nuo neigiamai užtaisyto anijono, vadinasi, reikia nugalėti daug stipresnę elektrostatinę trauką negu atskeliant pirmąjį vandenilį. Saryšy su šituo elektrostatinės traukos stiprumu stovi tas faktas, kad, sakysime, atskėlimas antrojo vandenilio gintaro rūkštyje, kur abidvi karboksilo grupės stovi toliau viena nuo antros, vyksta lengviau kaip maloninėje rūkštyje, kur abudu karboksilai stovi arčiau vienas prie antro. Tai reiškia, kad reikia pasiekti daug didesnį praskiedimą (256 litrai ant gr. mol.) maloninės rūkšties, kad atskiltų antrasai vandenilis negu gintaro rūkšties (128 litrai gr. mol.). Aplamai, juo toliau abidvi karboksilo grupės molekulės grandinėje, juo lengviau įvyksta antrojo vandenilio atskilimas, t. y. antrojo laipsnio disocijacija įvyksta esant žymiai mažesniams praskiedimams.

Kas čia pasakyta apie organines dvibazines rūkštis galima pakartoti ir apie neorganines dvibazines rūkštis.

Pažiūrėsime dabar, kaip pareina molekulinis elektrolito laidumas nuo koncentracijos, temperatūros, spaudimo ir tirpintuvo prigimties.

Mes turime visą eilę empirinių formulių išreikšti molekuliniam laidumui kaipo koncentracijos funkcijai. Iš tų formulių mes paminėsime čionai dvi: Kohlrauscho ir Bateso. Paprasčiausia yra Kohlrauscho formulė: $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{C}$. Šitoje formulėje C reiškia koncentraciją gramekvivalentais arba gr. mol. per litrą, o a tam tikrą empirinę konstantą. Šita formulė žinoma, kaipo Kohlrauscho kvadratinės šaknies dėsnis. Tačiau ji tegalioja tiktai sulyginti silpniems tirpalams.

Bateso formulė:

$$\log_{10}\left(\frac{\lambda_v \eta}{\lambda_\infty \eta_o}\right)^2 \frac{C}{1-\left(\frac{\lambda_v \eta}{\lambda_\infty \eta_o}\right)} = k + k'\left(\frac{C\lambda_v \eta}{\lambda_\infty \eta_o}\right)^h$$

galioja plačiose ribose nuo labai didelio praskiedimo, sakysime, 0,0001N iki 3N. Šitoje formulėje k, k' ir h yra tam tikros empirinės konstantos. λ_v ir λ_∞ reiškia molekulinius laidumus praskiedime v ir ∞; η ir η_o reiškia klampumo koeficijentus tirpalo praskiedime v ir tyro vandens ir C reiškia koncentraciją.

Taikant šitą Bateso formulę smarkiai praskiestiems tirpalams reikia turėti galvoj, kad santykis $\frac{\eta}{\eta_o}$ mažai tesiskiria nuo vieneto ir $\frac{C.\lambda_v}{\lambda_\infty}$ yra labai mažas dydis, kurį galima ignoruoti. Tokiomis sąlygomis Bateso formulė virsta:

$$\lg\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 \frac{C}{1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}} = k \text{ arba } \frac{\lambda_v^2 C}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)} = K.$$

Šita formulė visiškai atatinka Ostwaldo praskiedimo dėsnį, apie kurį mes kalbėsime dar šiame straipsnyje.

Iš fizikos mes jau žinome, kad elektrolitai, arba antros rūšies laidininkai, skiriasi nuo metalų, arba pirmos rūšies laidininkų, tuo, kad pastarųjų laidumas, kylant temperatūrai, mažėja, tuo tarpu kai pirmųjų laidumas, kylant temperatūrai, didėja ir itin smarkiai. Ir čia mes turime empirinę Kohlrauscho formulę išreikšti elektrolito laidumui kaipo temperatūros funkcijai: $\lambda_t = \lambda_{18^o}\{1+\beta(t-18)\}$.

Čia λ_t reiškia molekulinį laidumą temperatūra t, o λ_{18} reiškia molekulinį laidumą temperatūra 18°, $\beta = \frac{\lambda_t - \lambda_{18}}{\lambda_{18}(t-18)}$ yra temperatūrinis laidumo koeficijentas. Pavyzdžiui, tasai stipriųjų rūkščių, kaip HNO_3, HCl, H_2SO_4, koeficijentas yra lygus 0,0164; šarmams, kaip KOH $\beta = 0{,}019$ ir druskoms, kaip KNO_3, jis yra lygus 0,0211. Taigi aplamai pakilus temperatūrai 1° elektrolito laidumas didėja nuo 1,5 iki 2%. Bet šita linijinė Kohlrauscho formulė išreiškia tik apytikriai laidumo atmainas kylant arba puolant temperatūrai. Iš tikrųjų gi laidumas nėra linijinė temperatūros funkcija ir geriau išreiškiamas šita Kohlrauscho empirine formule:

$$\lambda_{\infty t} = \lambda_{\infty 18}\{1+\alpha(t-18)+\beta(t-18)^2\}.$$

Šita formulė liečia molekulinį laidumą begaliniame praskiedime. α ir β čia reiškia dvi empirines konstantas. Jeigu nustačius šitas konstantas su jų pagalba apskaityti molekulinis laidumas temperatūrai —40°C., tai išeina $\lambda_\infty = 0$.

Kohlrauschas mano, kad kiekvienas ionas, kuris slenka per tirpalą, velka su savimi tam tikrą tirpintuvo „atmosferą" ir kad pasipriešinimas iono judėjimui yra ne kas kita, kaip paprastas trynimo pasipriešinimas tarp tyro vandens dalelių. Iš čia išeina, kad elektrolito laidumas kylant temperatūrai didėja todėl, kad kylant temperatūrai aplamai skysčių vidujinis trynimasis mažėja, o ne todėl, kad disocijacijos laipsnis didėja.

Remdamasis laidumo matavimais prie įvairių temperatūrų Washburn'as kai kuriems ionams apskaitė didumą šitos vandens „atmosferos", t. y. iono hidratacijos laipsnį. Jis, pavyzdžiui, konstatavo, kad kiekvienas vandenilio kationas su savimi neša ⅓ gr. mol. vandens, o kiekvienas litio kationas — 4,7 gr. mol. vandens.

Kylant temperatūrai ionai reiškia tendencijos išlyginti savo greitumus. Ypatingai tai aiškėja matuojant elektrolitų elektrolaidumą aukštesnėmis temperatūromis, sakysime, iki 300—400°. Pasirodo iš Noyeso darbų, kad visi binariniai elektrolitai, kylant temperatūrai, pasiekia tą patį laidumą λ_∞. Tai reiškia, kad pakankamai aukšta temperatūra kationo ir aniono greitumai pasidarė lygūs. Ternariniai elektrolitai, kaip pavyzdžiui H_2SO_4 arba K_2SO_4, kaip parodė Noyes, reiškia aukštesnėmis temperatūromis žymiai didesnį laidumą kaip binariniai elektrolitai. Bet šiaipjau ternarinių elektrolitų laidumas auga vienodai kylant temperatūrai. Tokio rezultato galima ir laukti, nes dvivalentis ionas, kaip sakysime SO_4 reiškia didesnę varomąją jėgą dėl dusyk didesnio įlydžio ir todėl didesnį greitumą. Taigi suprantama, kad ternariniuose elektrolituose laidumas auga smarkiau kaip binariniuose elektrolituose.

Kietos druskos paprastomis temperatūromis yra blogi elektros laidininkai, bet, kylant temperatūrai, jų laidumas didėja ir, pasiekusios tirpimo tašką, druskos darosi gerais elektros laidininkais. Lyginamasai ištirpintos aukšta temperatūra druskos laidumas dažnai būna net didesnis kaip lyginamasai laidumas tos pačios druskos smarkiai koncentruoto tir-

palo. Bet dėl labai aukštos koncentracijos druskos, ištirpintos aukšta temperatūra, molekulinis jos laidumas būna mažesnis kaip molekulinis laidumas tos pačios druskos smarkiai koncentruoto tirpalo. Pavyzdžiui, lyginamasai sidabro nitrato laidumas temperatūra 218° (tirpimo taškas) yra 0,681, o ekvimolekulinis laidumas 29,2. Tuo tarpu lyginamasai sidabro nitrato tirpalo 60% stiprumo prie 18° laidumas yra 0,208, o molekulinis laidumas yra 23,6.

Kai dėl spaudimo įtakos elektrolitų laidumui, tai Fanjungas konstatavo, kad ta įtaka nedidelė, nes, smarkiai didinant spaudimą, elektrolitų laidumas didėja pamaži. Fanjungo nuomone, spaudimas šiek tiek didina ionų greitumus, bet neliečia disocijacijos laipsnio.

Kai dėl tirpintuvo įtakos ionizacijai ir laidumui, tai jau pirmiau patiekėme Thomsono ir Nernsto nuomonę, kad ionizacija ir, vadinasi, laidumas bus juo didesni, juo didesnė tirpintuvo dielektrinė konstanta. Šita nuomonė remiasi Kulono dėsniu elektrostatinės traukos jėgai: $F = \frac{E_1 \cdot E_2}{Dr^2}$. Šitoje formulėje E_1 ir E_2 reiškia ionų elektros įlydžius, r reiškia atokumą tarp ionų ir D dielektrinę konstantą. Aišku, kad juo didesnė šita konstanta, juo silpnesni bus ryšiai tarp ionų molekulėje ir juo palaidesni bus ionai. Sekanti lentelė paduoda kai kuriems tirpintuvams dielektrinę konstantą D ir greta tų tirpintuvų ionizacijos galę.

Tirpintuvas	D	Ionizacijos galė
Benzolas	2,3	labai silpna
Etil-eteris	4,1	silpna
Etil-alkoholis	25	gan stipri
Skruzdžių rūkštis	62	stipri
Vanduo	80	labai stipri
Hidrocianinė rūkštis . . .	96	labai stipri.

Taigi šita lentelė tarytum patvirtina Thomsono-Nernsto taisyklę. Įdomus tas dalykas, kad pažymėtų čia tirpintuvų molekulės yra smarkiai poliarinės ir todėl tos molekulės reiškia didelę tendenciją asocijuotis, arba polimerizuotis (žiūr. prof. V. Čepinskio „Elektrinė valentingumo teorija", 3 § 40 pusl. 4 § 48—59 pusl.). Vadinasi, išeina, kad kaip tiktai tir-

pintuvai su asocijuotomis arba polimerizuotomis molekulėmis reiškia ypatingai didelę ionizacijos arba disocijacijos galę.

Aplamai tie skysčiai, kurie yra patys elektros laidininkai, duoda ir tirpalus, elektros laidininkus. Pavyzdžiui, neorganinės medžiagos, kaip NH_3, SO_3 arba HCN patys yra elektros laidininkai ir pavartoti kaipo tirpintuvai jie duoda tirpalus, kurių laidumas galima sulyginti su vandens tirpalo laidumu. Bet, jeigu tirpintuvas yra organinis junginys, tai ištirpinus jame elektrolitą to tirpalo laidumas yra žymiai mažesnis, kaip atatinkamo vandens tirpalo laidumas.

Be to, mes čia susiduriame ir su tokiais apsireiškimais, kad nepaisant mažesnio disocijacijos laipsnio, laidumas pasirodo žymiai didesnis, kaip atatinkamo vandens tirpalo laidumas. Pavyzdžiui, Walden'as, kuris turi ypatingų nuopelnų kaipo elektrolitų laidumo tyrinėtojas ne vandens tirpaluose, konstatavo, kad, vartojant acetoną kaipo tirpintuvą įvairiems elektrolitams, jų laidumas pasirodo žymiai didesnis negu vartojant kaip tirpintuvą vandenį, nepaisant to, kad krioskopiniu metodu nustatyta, kad to paties elekrolito disocijacijos laipsnis acetone yra žymiai mažesnis negu vandeny. Taigi tenka manyti, kad čia lemiančios reikšmės turi vidujinės tirpintuvo trynimosi jėgos. Iš tikrųjų acetono trynimosi koeficijentas yra beveik triskart mažesnis negu vandens trynimosi koeficijentas (η acetonas $= {}^1/_3\, \eta_{H_2O}$). Pavyzdžiui, sidabro nitratui acetone $\lambda_\infty = 350$, o tam pačiam sidabro nitratui vandeny $\lambda_\infty = 115$. Taigi išeina, kad bet kuriam tirpintuvui $\lambda_\infty \cdot \eta =$ constant. Šitas santykis žinomas kaipo Jones'o-Walden'o dėsnis, nes jis šitų tyrinėtojų nustatytas. Be to, šitas santykis nepareina nuo temperatūros.

Nustatyti disocijacijos laipsnis elektrolitams kituose, ne vandens, tirpintuvuose, dalykas sunkus, nes dėl mažesnės disocijacijos kaip vandeny sunku pasiekti visišką disocijaciją ir todėl sunku gauti λ_∞.

Laidumo klausimui užbaigti tenka pasakyti dar keletas žodžių apie chemiškai tyrų skysčių laidumą. Tasai laidumas yra labai mažas. Pavyzdžiui, chemiškai tyro vandens lyginamasai laidumas temperatūra 18° yra lygus $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ mho. Walden'as parodė, kad visos eilės tirpintuvų lyginamasai laidumas yra taip pat mažas, kaip vandens lyginamasai

laidumas. Kai dėl dviejų tokių skysčių mišinio laidumo, tai čia atsitinka, kad tasai laidumas yra labai žymus arba taip pat mažas, kaip ir chemiškai tyrų skysčių. Pavyzdžiui, chemiškai tyras vanduo ir chemiškai tyras alkoholis yra blogi elektros laidininkai. Taip pat silpnas elektros laidininkas ir tų dviejų skysčių mišinys. Bet vandens ir sieros rūkšties mišinys yra labai geras elektros laidininkas, nepaisant to, kad chemiškai tyras vanduo ir chemiškai tyra sieros rūkštis abudu yra blogi elektros laidininkai. Walden'as mano, kad visais tais atvejais, kada du skysčiai, kaip vanduo ir sieros rūkštis arba vanduo ir šarmas, reiškia chemišką kontrastą, tokių dviejų skysčių mišinys bus geras elektros laidininkas. Šita Walden'o nuomonė žinoma kaipo chemiško kontrasto teorija.

Aplamai gi reikia pasakyti, kad tirpintuvas niekuomet nėra neutralė medžiaga. Taip, pavyzdžiui, šiandien konstatuota, kad elektrolitų molekulės disocijuoja vandeny, bet iš dalies asocijuojasi kituose tirpintuvuose. Taigi nagrinėjant elektrolitų laidumą, tenka rimtai skaitytis su tam tikromis chemiškomis reakcijomis tarp tirpintuvo molekulių ir tirpinio molekulių ir tiktai smulkiai išaiškinus šituos santykius galima bus turėti aiškią tirpalų teoriją. Šiandien mes tokios dar neturime.

Užbaigsime šitą straipsnį pažiūrėję, kiek masių veikimo dėsnis galima taikyti elektrolitų tirpalams. Tasai dėsnis galima išvesti dujiškai homogeninei sistemai statistiniai-kinetiniu metodu, kaip parodyta šito veikalo 1 str. Tuo pačiu laiku šitas dėsnis galima išvesti pasirėmus termodinamine maksimum darbo sąvoka arba termodinamine entropijos funkcija (žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamika", 5 §, 86—96 psl.). Kadangi silpniems tirpalams, vadinasi, ir elektrolitų silpniems tirpalams, galioja dujų dėsniai, kas įrodyta van't Hoffo (žiūr. „Termodinamika" 3 §), ir kadangi elektrolitų tirpalai yra homogeninės sistemos, tai iš anksto galima laukti, kad ionizacijos reakcijos reguliuojamos masių veikimo dėsniu.

Paimsime binarinio elektrolito AB elektrolitinę disocijaciją arba ionizaciją: $AB \rightleftarrows A^+ + B^-$. Taikydami masių veikimo dėsnį, mes turėsime: $K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$ (skliaustuose, kaip visuomet, duotos ionų koncentracijos ir nedisocijuotos medžiagos koncentracija). Jeigu mes turime 1 gr. mol. AB

tūryje v cm.^{3} ir jeigu disocijacijos laipsnis šito binarinio elektrolito yra α, tai pusiausviroje mes turėsime tokias koncentracijas: kationo $A^{+\frac{\alpha}{v}}$, aniono $B^{-\frac{\alpha}{v}}$ ir nedisocijutos dalies medžiagos AB $\frac{1-\alpha}{v}$. Tad disocijacijos konstanta

$$K=\frac{\frac{\alpha}{v}\cdot\frac{\alpha}{v}}{\frac{1-\alpha}{v}}=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}.$$

Kadangi $\alpha=\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, tai disociacijos konstantą galima išreikšti ir taip:

$$K=\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)v}=\frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty-\lambda_v)v}.$$

1888 metais W. Ostwaldas ištyrė apie 250 silpnų daugiausiai organinių rūkščių (vadinasi, silpnai disocijuotų) ir parodė, kad masių veikimo dėsnis galioja visų tų rūkščių ionizacijai. Todėl dažnai masių veikimo dėsnis viršuj duotoje formoje vadinamas Ostwaldo praskiedimo dėsniu, turint galvoje, kad bet kurioms tokių rūkščių koncentracijoms mes gauname tą pačią disocijacijos arba ionizacijos konstantą. Duodame čia pavyzdį vienos iš tokių rūkščių, būtent, acto rūkšties temperat. 25°C., kurios laidumą įvairiems praskiedimams išmatavo Kendall:

V (tūris litrais, kuriame ištirpinta 1 gr. mol.)	λ (molekul laidum.)	100. (disoc. laipsnis)	K (disoc. konstant.)
13,57	6,086	1,57	0,00001845
54,28	12,09	3,118	1849
108,56	16,98	4,38	1849
434,2	33,22	8,568	1849
868,4	46,13	11,90	1850
1737,0	63,60	16,41	1854

vidutinis dydis 0,0000185.

Bredigas tą pat įrodė visai eilei silpnų bazių (apie 50 bazių). Kaipo pavyzdį duosime silpną bazę NH_4OH.

V litrų 1 gr. mol.	λ	$100\,\alpha$	K
8	3,2	1,35	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$
16	4,45	1,88	2,3
32	6,28	2,65	2,3
64	8,90	3,76	2,3
128	12,63	5,33	2,3
256	17,88	7,54	2,4

Taigi mes matome, kad silpniems elektrolitams masių veikimo dėsnis galioja.

Padarysime iš šito dėsnio galiojimo kai kurių išvadų. Ionizacijos konstanta silpniems elektrolitams $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ arba $K = \frac{\alpha^2}{v}$, nes silpniems elektrolitams, kaip silpnos rūkštys ir bazės α sulyginti su vienetu yra labai mažas dydis ir gali būti atmestas. Iš čia seka: $\alpha^2 = k \cdot v$ arba $\alpha = \sqrt{Kv}$. Jeigu mes paimsime dvi silpnas rūkštis disocijacijos laipsnių α_1 ir α_2 prie to paties praskiedimo, tai mes turėsime: $\alpha_1 = \sqrt{K_1 v}$ ir $\alpha_2 = \sqrt{K_2 v}$, iš kur seka: $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$. Vadinasi, silpnų rūkščių disocijacijos laipsniai santykiauja kaip kvadratinės šaknys iš tų rūkščių disocijacijos konstantų. Tokia pat išvada galioja ir silpnoms bazėms. Pavyzdžiui, acto rūkšties $CH_3 \cdot COOH$ disocijacijos konstanta $K_1 = 0{,}0000185$, o monochloracto rūkšties $CH_2Cl \cdot COOH$ disocijacijos konstanta $K_2 = 0{,}00155$. Taigi šitų dviejų rūkščių disocijacijos laipsniai santykiauja kaip

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{0{,}0000185}{0{,}00155}} = \frac{1}{9{,}3}.$$

Tai reiškia, kad monochloracto rūkštis yra smarkiau kaip 9 sykius disocijuota už acto rūkštį.

Visoms rūkštims yra bendras kationas, būtent H^+. Taigi, juo rūkštis stipresnė, juo didesnis bus tos rūkšties disocijacijos laipsnis ir juo didesnė bus vandenilio ionų koncentracija. Taigi vandenilio ionų koncentracija yra kaip ir matas rūkšties stiprumo. Mes jau pirmiau matėme, kad katalitinis rūkščių veikimas yra proporcingas jų laidumui, o tasai laidumas daugiausiai čia pareina nuo vandenilio ionų koncentracijos, nes šitie ionai yra visų greičiausi. Bet vis dėlto visiško proporcingumo tarp rūkščių laidumo ir jų stiprumo nėra. Tuo tarpu silpnos rūkšties disocijacijos arba ionizacijos konstanta yra

tikras tos rūkšties stiprumo matas, kas matyti iš sekančios lentelės, kurioje eilei rūkščių duotos ionizacijos konstantos.

Rūkštis	Ionizacijos konstanta
Acto rūkštis (CH_3COOH)	0,0000185
Monochloracto rūkštis ($CH_2Cl.COOH$) .	0,00155
Trichloracto rūkštis (CCl_3COOH) . . .	1,21
Ciano acto rūkštis ($CH_2.CN.COOH$) .	0,0037
Skruzdžių rūkštis ($H.COOH$)	0,000214
Anglies rūkštis ($HO.COOH$)	$3040 . 10^{-10}$
Mėlynoji rūkštis (HCN)	$570 . 10^{-10}$
Sieros vandenilis (H_2S)	$13 . 10^{-10}$
Fenolas ($C_6H_5.OH$)	$1,3 . 10^{-10}$

Apie relatyvų rūkščių stiprumą galima spręsti iš pasidalinimo stiprios bazės tarp dviejų rūkščių, kada tos bazės paimta tiek, kad jos užtenka neutralizuoti tik vieną iš dviejų rūkščių. Apie panašius bandymus mums teks kalbėti paskiau, bet neatidėliodami mes jau čionai galime pabrėžti, kad pasidalinimo bandymais nustatyti rūkščių stiprumai visiškai atatinka tų rūkščių disocijacijos konstantas, kaip jos čia duotos lentelėje, jeigu tik tos rūkštys silpnos.

Pabrėšime čia dar vieną įdomų dalyką. Acto rūkštis yra silpna rūkštis. Bet jeigu acto rūkšties metylo grupėje vieną vandenilį pakeisti neigiamu chloru, tai gaunama monochloro acto rūkštis, kurios ionizacijos konstanta yra 83,8 sykių didesnė kaip acto rūkšties ionizacijos konstanta. O jeigu visus tris vandenilius metylo grupėje pakeisti chlorais, tai gaunama trichloro acto rūkštis, kurios disocijacijos konstanta yra 65.400 sykių didesnė kaip acto rūkšties disocijacijos konstanta ir, vadinasi, tiek sykių trichloro acto rūkštis yra stipresnė kaip acto rūkštis.

Kas čia pasakyta apie silpnas rūkštis žodis į žodį galima pakartoti apie silpnas bazes. Sekanti lentelė duoda ionizacijos konstantas kai kurioms silpnoms bazėms.

Bazė	Ionizacij. konst.
Amonis (NH_4OH)	0,000023
Metylaminas ($CH_3NH_2H_2O$) . . .	0,00050
Trimetydaminas ($N(CH_3)_3\ H_2O$) .	0,000074
Pyridinas (C_5H_5N)	$2,5 . 10^{-10}$
Anilinas ($C_6H_5NH_2.H_2O$)	$1,1 . 10^{-10}$

Relatyvų silpnų bazių stiprumą galima nustatyti sekant, kaip pasidalina stipri rūkštis tarp dviejų silpnų bazių, jeigu tos rūkšties paimta tiek, kad jos užtenka neutralizuoti tik 1 bazę. Relatyvūs silpnų bazių stiprumai, nustatyti pasidalinimo bandymais, visiškai atatinka jų stiprumams sulig ionizacijos konstantų, kaip jos duotos lentelėje.

Bet visi stiprūs elektrolitai, vadinasi, visos be išimties druskos ir stiprios bazės ir rūkštys, smarkiai apsilenkia su Ostwaldo praskiedimo dėsniu. Tai yra faktas, nesuderinamas su elektrolitinės disocijacijos teorija, taip kaip ji išvystyta Arrheniuso. Šita išimtina stiprių elektrolitų padėtis žinoma kaipo „stiprių elektrolitų anomalija". Iliustruoti šitai anomalijai iš daugybės pavyzdžių paimsime tik vieną, būtent chloridą NH_4Cl prie 18°. Sekanti lentelė duoda praskiedimą v (skaičius litrų vandens 1 gr. mol.), molekulinį laidumą λ, disocijacijos laipsnį α ir disocijacijos konstantą K.

v	λ	α	K
1	90,7	0,75	2,2
10	103,5	0,856	0,51
100	114,2	0,945	0,16
1000	119,0	0,985	0,065

Taigi čia nėra jokios ionizacijos konstantos, pradedant nuo normalinio tirpalo iki 0,001N.

Toksai griežtas apsilenkimas su elektrolitinės disocijacijos teorijos pagrindiniais reikalavimais iš pat pradžios sudarė didelio neramumo fizikų ir chemikų tarpe. Buvo ieškota įvairių pataisų, kad galima būtų ir stipriems elektrolitams pritaikyti masių veikimo dėsnį. Dar Jahn'as manė, kad prasilenkimo priežastis yra sunkumas tiksliai išmatuoti λ_∞, t. y. molekulinį laidumą esant begaliniam praskiedimui, nes tada mes turime tokį tirpalą, kuris jau labai mažai skiriasi nuo tyro vandens, o be tikslaus λ_∞ negalima tiksliai apskaityti disocijacijos laipsnio. Iš tikrųjų, jeigu mes KCl paimsime Kohlrauscho nustatytą $\lambda_\infty = 129{,}07$, tai įvairioms koncentracijoms KCl gausime konstantai K griežtai skirtingus dydžius, kaip rodo šita lentelė.

KCl		Ionų	
Koncentracija C	α	Koncentrac. $C \cdot \alpha$	K
0,1	0,868	0,0868	0,571
0,01	0,9486	0,009486	0,175
0,001	0,9866	0,0009866	0,0726

Vadinasi, jokios konstantos čia nėra. Bet, paėmę kiek mažesnį skaičių $\lambda_\infty = 127{,}65$, mes gausime jau geresnių rezultatų:

C	α	$C\alpha$	K
0,01	0,9591	0,009591	0,225
0,005	0,9746	0,004873	0,187
0,002	0,9895	0,001979	0,187

Reikia tačiau pasakyti, kad čia λ_∞ paimtas visiškai sauvališkai ir jo dydis parinktas taip, kad išeitų konstanta.

Tokiomis sąlygomis belieka tik ieškoti empirinių formulių, kurios duotų reikalingą konstantą. Tokių empirinių formulių yra keletas. Iš jų mes čia paminėsime tik dvi.

Ostwaldo praskiedimo dėsnis atrodo taip: $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$.

Rudolphi pataiso šitą formulę taip: $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}}$. Sekanti lentelė rodo, kiek šita Rudolphi formulė tinka, sakysime, elektrolitui NH_4Cl temperatūra 18°C.

v (praskiedimas)	K
10	1,55
100	1,47
1000	1,47
5000	1,53
	vidutiniškai 1,51

Rudolphi formulė tinka ir kitiems elektrolitams, bet yra dar daugiau elektrolitų, kurių su Rudolphi formule suderinti negalima. Todėl van't Hoffas suteikia šiek tiek kitą formą Ostwaldo praskiedimo dėsniui:

$$K = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)\sqrt{v}} \text{ arba } K = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v}.$$

Sekanti lentelė rodo, kiek šita van't Hoffo empirinė formulė tinka. Visi elektrolitai, šitoje lentelėje pažymėti, paimti temperatūra 18°C.

v (praskiedim.)	Elektrolitai KNO_3	HCl	KCl	$MgSO_4$
8	1,68	4,43	2,1	0,156
16	1,72	4,72	1,94	0,151
32	1,82	5,29	1,87	0,151
64	1,88	5,50	1,72	0,158

Skaičiai, patalpinti po elektrolitais, reiškia čia disocijacijos konstantas. Taigi pasirodo, kad iš tikrųjų, ypač prie didesnių praskiedimų, mes čia gauname konstantas. Reikia pasakyti, kad empirinė van't Hoffo formulė, kitaip sakant, pataisyta masių veikimo dėsnio forma, tinka labai dideliam skaičiui elektrolitų ir plačiose koncentracijos ribose. Bet vis dėlto yra ir išimčių ir, vadinasi, van't Hoffo empirinė formulė klausimo neišsprendžia.

Įdomi interpretacija, kurią duoda van't Hoffo formulei Kohlrauschas. Įsižiūrėjus į van't Hoffo formulę binariniam elektrolitui aišku, kad joje mes turime santykį tarp ionų koncentracijos trečiame laipsnyje ir tarp nedisocijuotų molekulių koncentracijos antrame laipsnyje. Taigi van't Hoffo formulę galima parašyti ir taip: $\frac{C_i^3}{C_n^2} = K$ arba $\frac{C_i}{C_n^{2/3}} = \sqrt[3]{K} = k$.

Čia C_i reiškia ionų koncentraciją, o C_n — nedisocijuotų molekulių koncentraciją. Padauginsime šitos formulės skaitiklį ir vardiklį dydžiu $C_n^{1/3}$. Tad turėsime: $\frac{C_i \cdot C_n^{1/3}}{C_n^{2/3} \cdot C_n^{1/3}} = \frac{C_i \cdot C_n^{1/3}}{C_n} = k$, iš kur seka $\frac{C_i}{C_n} = \frac{k}{C_n^{1/3}}$. Bet $C_n^{1/3} = \sqrt[3]{C_n}$ = „linijinis nedisocijuotų molekulių tankumas“. Kadangi $C_n = \frac{1}{v}$, tai $\sqrt[3]{C_n} = \sqrt[3]{\frac{1}{v}}$. Tad $\frac{C_i}{C_n} = \frac{k}{C_n^{1/3}} = \frac{k}{\left(\frac{1}{v}\right)^{1/3}} = k : \frac{1}{v^{1/3}} = kv^{1/3} = k\sqrt[3]{v}$. Bet $\sqrt[3]{v}$ yra vidutinis atokumas tarp nedisocijuotų molekulių elektrolito tirpale. Pažymėsime šitą atokumą ženklu r_n. Tad van't Hoffo formulė atrodys taip: $\frac{C_i}{C_n} = kr_n$. Tai reiškia, kad santykis ionų ir nedisocijuotų molekulių koncentracijų yra proporcingas atokumui

tarp molekulių. Vadinasi, juo didesnis bus tas atokumas, juo daugiau bus ionų ir juo mažiau nedisocijuotų molekulių, ir atvirkščiai.

Masių veikimo dėsnį arba Ostwaldo praskiedimo dėsnį galima taikyti tik binariniams elektrolitams, nes, kaip jau yra pasakyta, negalima, sakysime, ternariniams elektrolitams nustatyti laidumo matavimais disocijacijos laipsnio todėl, kad ternariniai elektrolitai, kaip, pavyzdžiui, $CaCl_2$, K_2SO_4, disocijuoja dviem laipsniais. Bet dvibazinės organinės rūkštys seka Ostwaldo praskiedimo dėsnį tol, kol jos atskelia tik vieną vandenilį. Bet tada tokios dvibazinės rūkštys niekuo nesiskiria nuo binarinių elektrolitų.

Kadangi stiprūs elektrolitai prasilenkia su Ostwaldo praskiedimo dėsniu, tai stiprioms rūkštims ir bazėms negalima iš laidumo matavimų apskaityti ionizacijos konstantų.

Kadangi viršuj duotos empirinės praskiedimo formulės neturi jokio teorinio pagrindo, tai stiprių elektrolitų anomalijos klausimas tomis formulėmis nėra išspręstas. Reikia pasakyti, kad ir šiandien tas klausimas, nepaisant daugybės pastangų, nėra galutinai išspręstas. W. Biltz'as mano, kad tikra stiprių elektrolitų prasilenkimo su Ostwaldo dėsniu priežastis yra ionų hidratacija. Šiandien nėra jokios abejonės, kad ionai, ypač kationai, jungiasi su vandeniu. Jeigu tokiu būdu bus surišta daug vandens, tai tikra arba efektyvi ionų koncentracija bus santykis ionų kiekio ir laisvo vandens kiekio, tuo tarpu paprastai mes apskaitome ionų koncentraciją kaip santykį viso ionų kiekio ir viso vandens kiekio. Antra vertus, stoka disocijacijos arba ionizacijos konstantos stipriems elektrolitams reiškia pilną tokių elektrolitų disocijaciją, nes reakcija $AB \rightleftarrows A^+ + B^-$ duos begalinę konstantą, kada koncentracija AB pasidarys lygi nuliui, vadinasi, kada mes turime pilną disocijaciją. Be to, Arrheniuso teorijoje kalbama apie palaidus ionus ta prasme, kad, tarytum, tie ionai būtų visiškai laisvi prie įvairių tirpalo koncentracijų. Tokiai nuomonei nėra jokio rimto pagrindo. Ionų palaidumas gali būti įvairaus laipsnio. Tai pareina nuo jų atokumo vienas nuo kito. Kitaip sakant, negalima visiškai ignoruoti veikiančių tarp ionų elektrostatinės traukos jėgų net ir labai praskiestuose tirpaluose. Jeigu ionų palaidumas tokiomis sąlygomis nėra absoliutinis, o tik

relatyvus dėl šitų vadinamų interioninių jėgų, tai ir tas dydis, kurį mes vadiname disocijacijos laipsniu, negali būti griežtai apibrėžtas. Šveicariečiai Debye ir Hückel'is pastaraisiais laikais paskelbė visišką stiprių elektrolitų disocijaciją ir priėmė dėmesin interioninių jėgų veikimą, kad išaiškintų stiprių elektrolitų prasilenkimą su Ostwaldo dėsniu ir tuo pačiu laiku surastų tinkamą formulę stiprių elektrolitų laidumui. Reikia tačiau pasakyti, kad šita naujoji Debye ir Hückel'io visiškos disocijacijos teorija sudera su faktais tiktai prie itin didelių praskiedimų. Vidutiniškos koncentracijos tirpalai, nebekalbant jau apie stiprius tirpalus, prasilenkia su šitos teorijos išvadomis. Tokiomis sąlygomis pasilieka tik vienas kelias — studijuoti stiprių elektrolitų elgesį termodinamikos metodais ir surasti termodinaminę formulę chemiškam medžiagos aktingumui, ar ta medžiaga bus ionas ar nedisocijuotos molekulės. Šituo keliu šiandien ir einama ir ne be pasisekimo. Termodinamikoje ionų arba molekulių koncentracija ir jų aktingumas nėra tas pat dalykas. Prie visiškos stiprių elektrolitų disocijacijos teorijos ir prie termodinaminės chemiško aktingumo teorijos mes dar grįšime paskutiniuose dviejuose šito veikalo straipsniuose.

Pagaliau parodysime čionai dar, kaip, remiantis van't Hoffo izochora galima apskaityti įvairiems elektrolitams ionizacijos šilimą (žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamika", 5 §, 101—103 pusl.). Integruotoje formoje van't Hoffo izochora atrodo taip: $\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q_v}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$.

Bet kuriam binariniam elektrolitui $K_1 = \frac{\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)v}$ ir $K_2 = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)v}$.

Čia α_1 ir α_2 reiškia to poties binarinio elektrolito disocijacijos laipsnius prie dviejų temperatūrų T_1 ir T_2. Dalykas tas, kad Arrhenius parodė, kad, taikant van't Hoffo izochorą, galima apskaitinėti α iš laidumų net ir stipriems elektrolitams. Taigi, nustatę šituos disocijacijos laipsnius laidumo matavimais dviem įvairiomis temperatūromis, mes galėsime su van't Hoffo izochoros pagalba apskaityti šilimos efektą

$$Q_v = \frac{R(\ln K_2 - \ln K_1)}{T_2 - T_1} \cdot T_1 \cdot T_2 .$$

Sekanti lentelė duoda eilei elektrolitų apskaitytas tokiu būdu ionizacijos šilimas.

	Ionizacijos šilima
Acto rūkštis (35°)	— 386 Cal.
Propioninė rūkštis (35°) . . .	— 557 „
Butirinė rūkštis (35°)	— 935 „
Fosforinė rūkštis (35°)	—2458 „
Hidrochlorinė rūkštis (35°) . .	—1080 „
Kalio chloridas (35°)	— 362 „
Natrio chloridas (35°)	— 454 „
Natrio hidroksidas (35°) . . .	—1292 „
Natrio acetatas (35°)	— 391 „

(Čia ženklas — reiškia paliusuotas šilimas).

Reikia vienok neužmiršti, kad duotas čia šilimos efektas — Q_v reiškia faktiškai dviejų šilimos efektų sumą: 1) tirpimo šilimos ir 2) ionizacijos šilimos.

Jau pirmiau šitame § paminėta, kad galima surasti elementų ionizacijos šilimas tirpaluose išeinant iš susidarymo šilimų tų elementų junginių irgi vandens tirpaluose. Priimant, kad vandenilio ionizacija tirpale yra surišta su labai mažu šilimos efektu, skaitant, vadinasi, vandenilio ionizacijos šilimą lygią nuliui, mes jau pirmiau apskaitėme deguonies ionizacijos šilimą tirpale kaipo —54,6 Cal. (kada susidaro iš deguonies hidroksilo ionas). Paimsime dar porą pavyzdžių. KOH susidarymo šilima vandens tirpale yra —116,5 Cal. Tai atatinka reakcijai $KOH_{aq} \rightleftarrows K^+ + OH^- + aq$ —116,5 Cal. Bet hidroksilo iono susidarymo šilima yra —54,6 Cal. Taigi K iono susidarymo šilima bus: —116,5 — (—54,6) = —61,9 Cal.

Arba KCl susidarymo šilima vandens tirpale yra —101,2 Cal. Tai atatinka reakcijai $KCl_{aq} \rightleftarrows K^+ + Cl^- + aq$ —101,2. Bet K iono susidarymo šilima yra —61,9 Cal. Taigi Cl iono susidarymo šilima tirpale bus —101,2 — (—61,9) = —39,3 Cal.

Šitų pavyzdžių pakaks paaiškinimui, kaip priimant vandenilio ionizacijos šilimą lygią nuliui ir remiantis kalorimetriniais daviniais, liečiančiais įvairių elektrolitų susidarymo šilimas tirpaluose, galima apskaityti įvairių ionų ionizacijos šilimas. Sekanti lentelė paduoda eilei ionų taip apskatytas ionizacijos šilimas vandens tirpaluose.

Ionai	Iono susidarymo šilima	Ionai	Iono susidarymo šilima.
H^+	± 0,0	Cu^{++}	+ 15,8
K^+	— 61,9	Ag^+	+ 25,3
Na^+	— 57,5	Pb^{++}	— 0,5
NH_4^+	— 32,8	Cl^-	— 39,3
Mg^{++}	—109,0	Br^-	— 28,2
Ca^{++}	—109,0	J^-	— 13,1
Al^{+++}	—121,0	$SO_4^=$	—214,4
Mn^{++}	— 52,0	NO_3^-	— 49,0
Fe^{++}	— 22,2	$CO_3^=$	—161,1
Fe^{+++}	+ 9,3	OH^-	— 54,6
Zn^{++}	— 35,1		

Pasirėmę šita lentele, mes galime apskaityti ionizacijos šilimą įvairiems elektrolitams, pavyzdžiui, $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$. Šitos reakcijos šilimos efektas bus —39,3, nes vandenilio ionų susidarymo šilima yra lygi nuliui. Aukščiau duotoje lentelėje, sudarytoje remiantis van't Hoffo izochora, ionizacijos šilima HCl yra parodyta lygi —1080. Skirtumas ir pareina nuo to, kad paskutinėje lentelėje mes turime ionizacijos šilimas vandens tirpaluose, tuo tarpu kai pirmoje lentelėje mes turime ionizacijos šilimas + tirpimo šilimas. Taigi skirtumas

$$-1080 - (-39{,}3) = -1040{,}7 \text{ Cal}$$

yra ne kas kita, kaip ta šilima, kuri pasiliuosuoja tirpinant 1 gr. mol. HCl vandeny.

Paimsime dar antrą pavyzdį. Iš paskutinės lentelės KCl ionizacijos šilima išeina $-61{,}9 + (-39{,}3) = -101{,}2$. Tuo tarpu pirmutinėje lentelėje dėl ionizacijos šilimos KCl mes randame —362. Taigi $-362 - (-101{,}2) = -260{,}8$ Cal. yra tirpimo šilima vandeny 1 gr. mol. KCl.

5 §.

Kai kurios elektrolitinės disocijacijos teorijos išvados.

Vandens ionizacijos konstanta. Izohidriniai tirpalai. Rūkšties pasidalijimas tarp dviejų bazių ir atvirkščiai (relatyvus rūkščių ir bazių stiprumas arba godumas). Hidrolizė ir metodai jai nustatyti. Amfoteriniai elektroltai. Pseudo-rūkštys ir pseudo-bazės. Tirpalų neutralumas, rūkštumas ir bazingumas. Indikatorių teorija.

Vanduo yra labai blogas elektros laidininkas, jeigu jis yra chemiškai tyras. Paruošti chemiškai tyrą vandenį yra labai keblus dalykas. Atlikus eilę destiliacijų ir pabaigus visas tas destiliacijas platinos inde ir vakuume gaunamas vanduo paliuosuotas nuo dujų ir nuo kitokių medžiagų. Šitą darbą pirmutinis atliko Kohlrauschas ir pirmutinis išmatavo lyginamąjį tokio chemiškai tyro vandens laidumą. Anot Kohlrauscho, tasai laidumas yra lygus $0{,}04 . 10^{-6}$ mho prie 18°C. Mažiausios priemaišos prie vandens, ar tai bus dujos ar kokios kitos kietos ar skystos medžiagos smarkiai atsiliepia į vandens lyginamąjį laidumą. Mažiausios elektrolitų priemaišos prie vandens smarkiai didina šitą laidumą.

Kadangi chemiškai tyras vanduo nors ir labai blogas laidininkas, bet visgi šiek tiek leidžia elektrą, tai einant elektrolitinės disocijacijos teorija, išeina, kad chemiškai tyras vanduo, nors ir labai mažai, bet vis dėlto šiek tiek yra disocijuotas, nes jeigu jis nebūtų disocijuotas, vadinasi, jeigu jame nebūtų visiškai palaidų ionų, tai jis nereikštų ir jokio elektros laidumo. Vadinasi, ir tyram vandeniui galima taikyti lygtį $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. Kadangi vanduo silpnas elektrolitas, tai

jam galioja Ostwaldo praskiedimo dėsnis arba masių veikimo dėsnis. Vadinasi, $K = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]}$. Imdami galvon, kad dėl labai mažos disocijacijos nedisocijuoto vandens koncentracija čia yra labai didelė sulyginti su ionų koncentracijomis, tai šitą vandens koncentraciją mes galime skaityti konstanta ir sujungti ją su disocijacijos arba ionizacijos konstanta. Tada mes gausime lygtį: $K_w = [H^+] \times [OH^-]$. Kadangi izohidrijos ir hidrolizės fenomenai, apie kuriuos teks mums kalbėti šitame straipsnyje, yra surišti su šita vandens disocijacija, tai labai svarbu nustatyti šitos vnadens disocijacijos, arba ionizacijos, konstantą K_w. Šita konstanta, svarbi ir kitoms chemiškos reakcijoms, nustatyta įvairiais būdais.

Visų pirma mes ją galime apskaityti pasirėmę Kohlrauscho nustatytu lyginamuoju tyro vandens laidumu. Lyginamasai laidumas yra 1 cm.^{3} vandens laidumas. Pažymėsime vandenilio ionų koncentraciją arba vandenilio ionų skaičių 1 cm.^{3} vandens raide n. Toks pat bus skaičius ir hidroksilo ionų. Eidami Kohlrauscho dėsniu, mes turime: $\lambda = 0{,}04 \cdot 10^{-6} = n \cdot F(u_c + v_a)$. Čia $F = 96540$ kulonų, $u_c = 0{,}0032$ cm. per sekundę ir $v_a = 0{,}00181$ cm. per sekundę (tai yra absoliutiniai vandenilio ir hidroksilo ionų greitumai; žiūr. ionų greitumo lentelę, 4 §). Iš čia seka:

$$n = \frac{0{,}04 \cdot 10^{-6}}{96540 \cdot 0{,}00501} = 0{,}8 \cdot 10^{-10}.$$

Tai tiek gramionų vandenilio ir hidroksilo mes turime 1 cm.^{3} chemiškai tyro vandens. Viename gi litre vandens mes turime: $0{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3 = 0{,}8 \cdot 10^{-7}$ gramionų vandenilio ir tiek pat gramionų hidroksilo. Konkrečiai kalbant tai reiškia, kad paėmę 10 milijonų litrų vandens, mes tame vandeny turėsime apie 1 gramą vandenilio ionų. Todėl

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = (0{,}8 \cdot 10^{-7})^2 = 0{,}64 \cdot 10^{-14}.$$

Antras metodas vandens ionizacijos konstantai nustatyti remiasi metilacetato hidrolize:

$$CH_3COO \cdot CH_3 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + CH_3OH.$$

Šitoje reakcijoje veikia kaipo katalizatoriai OH^- ir H^+, nes vandeny, dėl jo elektrolitinės disocijacijos, mes visuomet turime šiek tiek ionų, nors ir labai mažai.

Mes jau pirmiau matėme, kad varant esterių hidrolizę galima vartoti kaipo katalizatorius rūkštis ir šarmus. Vartojant rūkštis katalizatorium bus H^+, o vartojant šarmus katalizatorium bus OH^-. Sekdami reakcijos greitumus su vienu ir su kitu katalizatoriu, mes galime nustatyti, kuris iš tų katalizatorių yra smarkesnis ir kiek sykių. Pasirodo, kad prie tos pačios katalizatoriaus koncentracijos OH^- veikia 1400 sykių smarkiau negu H^+ esterių hidrolizėje. Taigi hidrolizės greitumo konstanta, varant hidrolizę su šarmu, yra 1400 sykių didesnė, kaip tos pačios reakcijos greitumo konstanta, varant ją su rūkštimi.

Jeigu mes turime esterį vandeny be šarmo ir be rūkšties, tai hidrolizė čia vyksta iš pradžios OH^- įtakoje. Bet šitie OH^-, vykstant hidrolizei, eikvojami, kaip išeina iš lygties:

$$CH_3COO.CH_3 + OH^- = CH_3COO^- + CH_3OH.$$

Vadinasi, jų koncentracija mažėja, H^+ koncentracija atatinkamai didėja, nes sandauga $[H^+] \times [OH^-] = K_w$. Tai reiškia, kad iš pradžios hidrolizės greitumas kris, pasieks minimumą ir paskui vėl ims kilti; ims kilti tada, kada jau pasidarys žymus perteklius H^+, kuris tada ir veiks kaipo katalizatorius.

Aplamai hidrolizės reakcijos greitumą mes galime išreikšti tokia formule: $\frac{dx}{dt} = k_1 [H^+] + k_2 [OH^-]$.

Čia k_1 ir k_2 yra greitumo konstantos, charakteringos H^+ ir OH^- ionams.

Antroji išvestinė bus: $\frac{d^2x}{dt^2} = k_1 \frac{d[H^+]}{dt} + k_2 \frac{d[OH^-]}{dt}$. Kada $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$ mes turėsime minimumą.

Diferencijuodami lygtį $[H^+] \times [OH^-] = K_w$ laiko t atžvilgiu gausime: $[H^+] \frac{d[OH^-]}{dt} + [OH^-] \frac{d[H^+]}{dt} = 0$, o minimumas bus tada, kada $k_2 \frac{d[OH^-]}{dt} + k_1 \frac{d[H^+]}{dt} = 0$. Šitie du reiškiniai gali būti lygūs nuliui tuo pačiu laiku, tik su sąlyga $\frac{k_2}{k_1} = \frac{[H^+]}{[OH^-]} = 1400$, nes katalitinis efektas OH^- ionų yra 1400

sykių smarkesnis, kaip katalitinis efektas H^+ ionų. Taigi minimumas bus pasiektas, kada koncentracija vandenilio ionų pasidarys 1400 sykių didesnė, kaip koncentracija hidroksilo ionų. Šitą vandenilio ionų koncentraciją mes galime sekti, kaip tai parodė Wijs'as, sekdami laidumą metilacetato reakcijos pradžioje. Tasai laidumas čia augs proporcingai susidarančiai acto rūkščiai. Tuo pačiu tempu augs ir vandenilio ionų koncentracija. Taigi reikia išmatuoti kalbamo mišinio molekulinį laidumą, kada bus pasiektas minimumas metilacetato hidrolizės greitumo. Iš tokių matavimų Wijs'as priėjo prie išvados, kad esant greitumo minimumui acto rūkšties koncentracija yra lygi $5{,}2 \cdot 10^{-6}$. Kadangi tai yra labai silpnas tirpalas, reikia laikyti jį visiškai disocijuotu. Vadinasi, pasiekus reakcijos greitumo minimumą $[H^+] = 5{,}2.10^{-6}$. Tad $[OH^-] = \frac{5{,}2.10^{-6}}{1400}$. Taigi

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = \frac{(5{,}2.10^{-6})^2}{1400} = 1{,}9.10^{-14}.$$

Imant galvon, kad vandens ionizacijos konstanta yra labai mažas skaičius ir kad nelengvas dalykas tiksliai išmatuoti kaip tyro vandens laidumą, taip ir labai silpnos acto rūkšties laidumą, reikia sutikti, kad gauti ionizacijos konstantai dydžiai vandens laidumo metodu ir metilacetato hidrolizės metodu sudera gerai.

Trečias metodas vandens ionizacijos konstantai nustatyti remiasi elektrovaromosios jėgos matavimu šios koncentracijos celės: $PtH_2 \left| \begin{matrix} NaOH_{aq} \\ 0,1N \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} HCl_{aq} \\ 0,1N \end{matrix} \right| H_2Pt.$

Čia mes turime du vandenilio elektrodus, iš kurių vienas įmerktas į decinormalinį tirpalą šarmo NaOH, o antras į decinormalinį tirpalą rūkšties HCl. Vandenilis abiem atvejais yra 1 atmosferos spaudime. Išmatavę kompensacijos metodu šitos celės elektrovaromąją jėgą gausime 0,704 voltų. Šitoje celėje srovė išoriai per vielą eina nuo vandenilio elektrodo, įmerkto į rūkštį, į vandenilio elektrodą, įmerktą į šarmą, o pačioje celėje priešingai. Vadinasi, šarme vandenilis ionizuojasi ir vandenilio ionai tuojau jungiasi su šarmo hidroksilo ionais, o rūkšty toks pat kiekis vandenilio deionizuojasi, t. y. toks pat vandenilio kiekis išmetamas ant elektrodo.

Tuo pačiu laiku vandenilio ir natrio ionai slenka celėje su teigiama srove, vadinasi į pusę vandenilio, įmerkto į rūkštį, o hidroksilo ir chloro ionai slenka į priešingą pusę, t. y. slenka su neigiama srove į pusę elektrodo, įmerkto į šarmą. Sudėję visus šituos procesus gauname tokią galutiną reakciją: $H^+ + OH^- = H_2O$ (neutralizacijos reakcija). Eidami gi Nernsto teorija, mes čia turime koncentracijos celę, nes vandenilio ionų koncentracija rūkštyje c_1 yra žymiai didesnė kaip to paties vandenilio iono koncentracija c_2 šarme. Einant Nernsto teorija (žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamika" 8 §, 190—191 pusl.) šitos celės elektrovaromoji jėga yra lygi sumai potencialų kontakto vietoje vandenilio elektrodo ir šarmo, kontakto vietoje rūkšties ir šarmo ir kontakto vietoje vandenilio elektrodo ir rūkšties. Šita celė duos mums elektrovaromąją jėgą tol, kol bus skirtumas vandenilio ionų koncentracijų vieno ir antro elektrodo srityse. Kada tas skirtumas išnyks, tai celės elektrovaromoji jėga pasidarys lygi nuliui. O tai įvyks tada, kada šarmas bus neutralizuotas rūkštimi:

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- = Na^+ + Cl^+ + H_2O \text{ arba}$$

$$OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O.$$

Tada mes turėsime pusiausvirą, kuriai galioja santykis $K_w = \frac{c^1_{H_2O}}{c^1_{H^+} \cdot c^1_{OH^-}}$ (čia mes turime vandens ionizacijos konstantą). Taikydami šitai reakcijai van't Hoffo izotermos lygtį (žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamika", 5 §, 93—96 psl.). mes gausime maksimum darbui $A = RT\left(\ln K_w - \ln \frac{c_{H_2O}}{c_{H^+} \cdot c_{HO}}\right)$. Čionai ženklais c pažymėtos koncentracijos vandens, vandenilio ionų ir hidroksilo ionų celėje (vadinasi, ne pusiausviroje). Bet vandens kiekis, sulyginti su ionų kiekiais, yra ir pusiausviroje ir nepusiausviroje toks didelis, kad mes galime priimti $C'_{H_2O} = c_{H_2O}$. Su šita sąlyga izotermos lygtis atrodys taip:

$$A = RT\left(\ln \frac{c'_{H_2O}}{c'_{H^+} \cdot c'_{OH^-}} - \ln \frac{c_{H_2O}}{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}\right) = RT \ln \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c'_{H^+} \cdot c'_{OH^-}} =$$

$$= RT \ln \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{K_w}, \text{ nes } K_w = c'_{H^+} \cdot c'_{OH^-}.$$

Išreikšdami darbą elektriškais vienetais ir pereidami prie de-

cimalių logaritmų, mes galų gale gausime elektrovaromajai celės jėgai lygtį:

$$E = 0{,}704 \text{ voltų} = 0{,}058 \lg \frac{c_{H+} \cdot c_{OH-}}{K_w}$$

(žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamika" 8 §, 190—191 puslap.), nes reakcija $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$ yra surišta su perėjimu IF = 96540 kulonų. Iš lygties elektrovaromajai jėgai mes gauname:

$$\lg \frac{C_{H+} \cdot C_{OH-}}{K_w} = \frac{0{,}704}{0{,}058} = 12{,}14 \text{ arba } \lg K_w = \lg C_{H+} \cdot C_{OH-} - 12{,}14.$$

Bet C_{H+} yra koncentracija vandenilio ionų decinormalinėje HCl rūkštyje. Kadangi disocijacijos laipsnis tos rūkšties yra 0,924, tai $C_{H+} = 0{,}0924$ gramekvivalentų per litrą. Tokiu pat būdu $C_{OH-} = 0{,}0847$, nes disocijacijos laipsnis decinormalinio tirpalo NaOH yra 0,847. Vadinasi,

$\lg K_w = \lg 0{,}0924 \,.\, 0{,}0847 - 12{,}14 = -14{,}2464$. Taigi $K_w = 10^{-14{,}2464}$ arba $= 10^{-14} \,.\, 10^{-0{,}2464} = 0{,}58 \,.\, 10^{-14}$.

Šitas skaičius dar geriau sudera su skaičiumi vandens ionizacijos konstantai gautu laidumo matavimu. Reikia, tačiau, pasakyti, kad geriausias vandens ionizacijos konstantai nustatyti metodas remiasi druskos hidrolizės nustatymu. Apie šitą metodą mes kalbėsime tada, kada susipažinsime su hidrolizės fenomenu. Vidutiniškai iš įvairiais metodais nustatytų dydžių mes gauname $K_w = 1{,}02 \,.\, 10^{-14}$ (taigi aplamai galime skaityti 10^{-14}).

Užsiimsime dabar izohidriniais tirpalais, kurių ypatybės nuodugniai išnagrinėtos iš pradžios Arrheniuso, o paskiau Jameso Walkerio. Jeigu sumaišyti du elektrolitu su bendru anionu arba kationu, tai aplamai tokių elektrolitų disocijacijos laipsnis sumaišius keičiasi. Tai išeina iš masių veikimo dėsnio. Bet, išpildžius tam tikras sąlygas, galima sumaišyti du elektrolitu, nekeičiant jų disocijacijos laipsnių. Kadangi šitos sąlygos pirmiausiai buvo nustatytos rūkštims, o visos rūkštys turi bendrą kationą vandenilį (hidrogeną), tai tokie elektrolitai, kuriuos maišant disocijacijos lapsniai nesikeičia, aplamai buvo pavadinti izohidriniais. Dalykas tas, kad jeigu sumaišant dvi rūkštis jų disocijacijos laipsniai nesikeičia, tai ne-

sikeičia ir hidrogeno ionų koncentracija. Vadinasi, mes turime izohidrinius tirpalus.

Kokios gi turi būti išpildytos sąlygos, kad, sakysime, dvi rūkštys būtų izohidrinės? Paimsime dvi rūkštis HA ir HA_1. Tegu tai bus dvi silpnos rūkštys. Tegu pirmosios rūkšties 1 gr. mol. mes turime tūryje v, o antrosios rūkšties 1 gr. mol. tūryje v_1. Tegu, pagaliau, pirmosios rūkšties disocijacijos laipsnis bus α, o antrosios α_1. Tad disocijacijos arba ionizacijos konstanta pirmosios rūkšties bus $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$, o antrosios rūkšties $K_1 = \frac{\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)v_1}$ (vadinasi, mes čia taikome Ostwaldo praskiedimo dėsnį, nes mes paėmėme dvi silpnas rūkštis). Jeigu sumaišius šitas dvi rūkštis jų disocijacijos laipsnis nepasikeis, tai mišinyje vandenilio ionų koncentracija bus: $\frac{\alpha + \alpha_1}{v + v_1}$ ir, taikydami dabar pirmajai rūkščiai Ostwaldo praskiedimo dėsnį, mes turėsime: $K = \frac{(\alpha + \alpha_1)\alpha}{(1-\alpha)(v + v_1)}$ (čia aniono A koncentracija bus $\frac{\alpha}{v + v_1}$ ir nedisocijuotos dalies HA koncentracija bus $\frac{1-\alpha}{v+v_1}$). Padalijęs šitą lygtį į pirmąją disocijacijos konstantos lygtį, mes gausime:

$$\frac{(\alpha + \alpha_1)\alpha}{(1-\alpha)(v + v_1)} : \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{(\alpha+\alpha_1)v}{(v+v_1)\alpha} = \frac{K}{K} = 1.$$ Iš čia seka:

$$\frac{\alpha+\alpha_1}{\alpha} = \frac{v+v_1}{v}$$ arba $1 + \frac{\alpha_1}{\alpha} = 1 + \frac{v_1}{v}$, arba $\frac{\alpha_1}{\alpha} = \frac{v_1}{v}$, arba $\frac{\alpha_1}{v_1} = \frac{\alpha}{v}$.

Mes priėmėm, kad sumaišant šitas dvi rūkštis HA ir HA_1, jų disocijacijos laipsniai nepasikeitė. Vadinasi, mes priėmėm, kad abiejų rūkščių tirpalai buvo paimti izohidriniai, kitaip sakant, kad tos rūkštys buvo paimtos tokiose koncentracijose, kad jų vandenilio ionų koncentracijos buvo lygios. Paskutinė matematiška išvada sako, kad tokios dvi rūkštys, jas sumaišant, nepakeis viena antros disocijacijos laipsnio, kurios paimtos tokiose koncentracijose, kad $\frac{\alpha_1}{v_1} = \frac{\alpha}{v}$, kitaip sakant, paimtos tokiose koncentracijose, kad tų rūkščių vandenilio koncentracijos yra tos pačios. Šita išvada galioja ne tik silp-

noms rūkštims, bet ir stiprioms rūkštims, kurios neturi disocijacijos konstantos, kaip rodo sekanti lentelė, paimta iš Arrheniuso darbo (1887—1888 metais).

Rūkštys: HCl	$(COOH)_2$	$C_4H_6O_6$	HCOOH	CH_3COOH	vidutinė $[H^+]$
151,5	152,6	—	—	—	152,1
42,3	35,1	—	—	—	38,7
22,03	21,3	19,07	—	—	20,82
4,48	4,09	4,17	4,42	3,96	4,18
1,33	1,24	1,25	1,44	1,33	1,32

Čia rūkščių koncentracijos parodytos miligramais litrui. Taigi iš šitos lentelės išeina, kad jeigu mes turime 151,5 miligramo HCl rūkšties litre ir 152,6 rūkštimų rūkšties litre, tai šitie du tirpalai yra izohidriniai. Vadinasi, jie pasižymi ta pačia vandenilio ionų koncentracija. Taip pat tirpalai, kurių koncentracijos miligramais pažymėtos paskutinėje lentelės eilėje, irgi yra izohidriniai. Vadinasi, paruošus tokius du vienodus vandenilio ionų koncentracijos tirpalus, galima tuos tirpalus maišyti bet kuriomis proporcijomis nekeičiant vandenilio ionų koncentracijos. Tai aišku iš sekančios lentelės, kuri irgi priklauso Arrheniusui.

		Išmatuotas lygin. laidumas	Apskaitytas lygin. laidumas
7,5 cm.³ H_3PO_4	2,5 cm.³ HCl	$209,5 . 10^{-8}$	$209,9 . 10^{-8}$
5 „ „	5 „ „	$195,1 . 10^{-8}$	$195,6 . 10^{-8}$
2,5 „ „	7,5 „ „	$181,7 . 10^{-8}$	$181,2 . 10^{-8}$

Šitos lentelės paaiškinimui pažymėsime, kad maišomi du izohidriniai tirpalai ortofosforo rūkšties H_3PO_4 lyginamojo laidumo $223,7 . 10^{-8}$ ir chloro vandenilio rūkštles lyginamojo laidumo $167,4 . 10^{-8}$. Jeigu maišant tokius du tirpalus bet kuriais kiekiais, kaip parodyta lentelėj, rūkščių disocijacijos laipsnis nesikeičia, tai reiškia, kad mišinio laidumas yra aditivus dydis ir todėl gali būti apskaitytas sulig šios formulės:

$$L = \left[l_a \frac{v_a}{v_a + v_b} + l_b \frac{v_b}{v_a + v_b} \right].$$

Šitoje formulėje L reiškia lyginamąjį mišinio laidumą, l_a ir l_b reiškia lyginamuosius laidumus izohidrinių tirpalų ortofosforo rūkšties ir chloro vandenilio rūkšties ($l_a = 223,7 . 10^{-8}$

ir $l_b = 167{,}4 \cdot 10^{-8}$) ir pagaliau v_a ir v_b reiškia tūrius H_3PO_4 ir HCl, kurie maišomi. Viršuj duotoje lentelėje laidumai įvairių šitų dviejų rūkščių mišinių, apskaityti sulig šia formule, irgi gerai sudera su tiesiog išmatuotais tų pačių mišinių laidumais.

Reikia pasakyti, kad šita išvada galioja ne tik silpnoms rūkštims, bet ir stiprioms rūkštims. Kitaip sakant, jeigu paruošime du izohidrinius tirpalus dviejų stiprių rūkščių, tai ir jas galima maišyti bet kuriais kiekiais, nekeičiant disocijacijos laipsnio.

Bet ne bet kuriai vienos rūkšties koncentracijai galima paruošti izohidrinį antrosios rūkšties tirpalą. Pavyzdžiui, normalinis tirpalas CH_3COOH yra izohidrinis su $\frac{1}{220}$ N tirpalu HCl. Bet paruošti tokį tirpalą CH_3COOH, kuris būtų izohidrinis, sakysime, su $\frac{N}{42}$ tirpalu HCl, negalima. Aišku, kad acto rūkštis turi būti stipresnė kaip normalinė, jeigu ji turi būti izohidrinė su $\frac{N}{42}$ HCl. Bet jeigu mes išmatuosime tokio mišinio laidumą (vadinasi, 1N CH_3COOH + $\frac{1}{42}$ N HCl) ir apskaitysime to paties mišinio laidumą sulig pirmiau duota formule, mes gausime skirtumą tarp išmatuoto ir apskaityto dydžių —19 (tai reiškia, kad apskaitytas dydis išeina didesnis kaip išmatuotas). Jeigu mes paimsime 2,5N CH_3COOH, tai tasai skirtumas nesumažės, o padidės, būtent bus lygus —24,4. Paėmę 5N CH_3COOH gausime skirtumą —33,3 ir paėmę 10N CH_3COOH gausime skirtumą —50. Taigi, didinant acto rūkštes koncentraciją, tasai skirtumas auga, užuot prilygus nuliui. Bet šiuo atveju acto rūkšties laidumas nėra $H^{\cdot}$ [1]) ionų koncentracijos matas, nes ionų judrumas acto rūkšties tirpaluose yra koncentracijos funkcija, ir vadinasi, didesnėms acto rūkšties koncentracijoms mes nebegalime parašyti $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Taigi, jeigu pasinaudosime kitu būdu acto rūkšties tirpalų vandenilio ionų koncentracijai nustatyti, sakysime, pasinaudosime elek-

---

[1]) $H^{\cdot}$ reiškia tą pat, kaip ir H^+, o OH' tą pat, kaip ir OH^-. Aplamai teigiami ionų įlydžiai priimta žymėti taškais, o neigiami kableliais.

trometriniu būdu, tai tada bus galima surasti tokį acto rūkšties tirpalą, kurio vandenilio jonų $H^{\cdot}$ koncentracija bus ta pati, kaip ir tirpalo $\frac{N}{42}$ HCl $H^{\cdot}$ koncentracija. Taigi ne visuomet galima vadovautis laidumu, kaipo izohidrijos kriterijumu.

Aplamai, jeigu mes turime dvi rūkštis, ištirpintas tame pačiame vandens tūryje, tai vandenilio jonų koncentracija abiem rūkštim čia bus bendras dalykas ir mes galime žiūrėti į tokį tirpalą, kaipo į mišinį dviejų izohidrinių tirpalų, padalinant, taip sakant, visą vandens tūrį tarp dviejų rūkščių taip, kad vienos ir antros rūkšties $H^{\cdot}$ koncentracijos pasidarytų lygios, žodžiu sakant, padalinant visą vandens tūrį atvirkščiai proporcingai rūkščių disocijacijos laipsniams. Jeigu dabar su pagalba tam tikros pertvaros galima būtų perskirti tokius du tirpalus, tai tie du tirpalai būtų izohidriniai. Tai pat, žinoma, galima pasakyti ir apie bet kurių elektrolitų mišinį: paskirstę atatinkamai tarp tų elektrolitų turimą mišinyje vandens kiekį ir perskyrę atatinkamomis pertvaromis atskirų elektrolitų tirpalus, mes gautumėm izohidrinius tirpalus.

Taigi, turint bet kurį dviejų rūkščių mišinį, kyla klausimas, kuriomis koncentracijomis paimtos tos dvi rūkštys, kad sudarytų kalbamą mišinį?

Norėdami išspręsti šitą klausimą, paimsime iš pradžios dvi silpnas rūkštis HA_1 ir HA_2, nes tokios dvi rūkštys nekeičia viena antros disocijacijos laipsnio. Tegu abidvi rūkštys ištirpintos tam tikrame bendrame vandens kiekyje. Pažymėsime HA_1 rūkšties koncentraciją šitame tirpale raide c_1 ir HA_2 rūkšties koncentraciją raide c_2, jų disocijacijos laipsnius raidėmis α_1 ir α_2 ir visą vandenilio jonų koncentraciją ženklu $[H^{\cdot}] = \alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2$.

Imdami galvon, kad vandenilio jonų koncentracija yra dabar bendra abiem rūkštim, mes galime išreikšti jų disocijacijos konstantas sekančiomis lygtimis:

$$k_1 = \frac{[H^{\cdot}]\alpha_1 c_1}{(1-\alpha_1)c_1} = [H^{\cdot}]\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1}$$

$$\text{ir } k_2 = [H^{\cdot}]\frac{\alpha_2 c_2}{(1-\alpha_2)c_2} = [H^{\cdot}]\frac{\alpha_2}{1-\alpha_2}.$$

(kadangi rūkšties HA_1 koncentracija c_1 ir disocijacijos laipsnis α_1, tai tos rūkšties aniono koncentracija bus $\alpha_1 c_1$ ir ne-

disocijuotos molekulės koncentracija $(1-\alpha_1)c_1$. Tokiu pat būdu nustatomos aniono ir nedisocijuotos dalies antrosios rūkšties HA_2 koncentracijos).

Dabar mums reikia išspręsti uždavinį, kokiomis koncentracijomis reikia paimti atskirai tirpalus HA_1 ir HA_2, kad tų rūkščių disocijacijos laipsniai būtų α_1 ir α_2. Pažymėję atskirų rūkščių koncentracijas raidėmis x_1 ir x_2, mes turėsime tų rūkščių disocijacijos konstantoms formules:

$$k_1 = \frac{(\alpha_1 x_1)^2}{(1-\alpha_1)\,x_1} = \frac{\alpha_1^2 x_1}{1-\alpha_1} \text{ ir } k_2 = \frac{(\alpha_2 x_2)^2}{(1-\alpha_2)\,x_2} = \frac{\alpha_2^2 x_2}{1-\alpha_2}$$

(Čia $\alpha_1 x_1$ reiškia koncentraciją H^+ ir A'_1 ir $(1-\alpha_1)x_1$ reiškia koncentraciją nedisocijuotos dalies HA_1. Panašiai dėl rūkšties HA_2). Iš šitų lygčių seka: $x_1 = k_1 \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1^2}$ ir $x_2 = k_2 \frac{1-\alpha_2}{\alpha_2^2}$.

Iš lygčių rūkščių konstantoms mišinyje seka:

$$\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \frac{k_1}{[H^+]} \text{ arba } \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1} = \frac{1}{\alpha_1} - 1 = \frac{[H^+]}{k_1} \text{ arba } \frac{1}{\alpha_1} = \frac{[H^+]}{k_1} + 1.$$

Tokiu pat būdu išeis $\frac{1}{\alpha_2} = \frac{[H^+]}{k_2} + 1$.

Pakeitę dabar formulėje $x_1 = k_1 \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1^2} = k_1 \left(\frac{1}{\alpha_1^2} - \frac{1}{\alpha_1}\right)$ dydį $\frac{1}{\alpha_1}$ išraiška $\frac{[H^+]}{k_1} + 1$ gausime: $x_1 = \frac{[H^+]^2}{k_1} + [H^+]$. Tokiu pat būdu išeis $x_2 = \frac{[H^+]^2}{k_2} + [H^+]$.

Kadangi mes paėmėm silpnas rūkštis, tai disocijacijos konstantos k_1 ir k_2 yra labai maži dydžiai ir todėl $\frac{[H^+]^2}{k_1}$ ir $\frac{[H^+]^2}{k_2}$ yra dideli dydžiai sulyginti su $[H^+]$. Vadinasi, antrąjį narį paskutinėse formulėse mes galime atmesti ir parašyti:

$$x_1 = \frac{[H^+]^2}{k_1} \text{ ir } x_2 = \frac{[H^+]^2}{k_2},$$

iš kur seka $\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_2}{k_1}$. Tai reiškia, kad paėmę atskirų rūkščių tirpalų koncentracijas atvirkščiai proporcingai tų rūkščių disocijacijos konstantoms, mes turėsime du izohidrinius tirpalus, nes, sumaišius tuos tirpalus, rūkščių disocijacijos laipsniai α_1 ir α_2 nepasikeis ir, vadinasi, vandenilio ionų koncentracija nepakitės.

Paimsime dabar tokį atsitikimą, kada, pridedant vienos silpnos rūkšties prie kitos silpnos rūkšties tirpalo, keičiasi jų disocijacijos laipsniai. Tegu, sumaišius tokias dvi rūkštis HA_1 ir HA_2, jų disocijacijos laipsniai bus α_1 ir α_2 ir jų koncentracijos c_1 ir c_2. Tad mišinyje mes turime:

$$[H^+] = \alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2,\ [A_1^-] = \alpha_1 c_1 \text{ ir } [A_2^-] = \alpha_2 c_2.$$

Tokiomis sąlygomis disocijacijos konstantos bus:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 c_1 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{(1 - \alpha_1) c_1} \text{ ir } k_2 = \frac{\alpha_2 c_2 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{(1 - \alpha_2) c_2}.$$

Bet, jeigu rūkštys silpnos ir paimtos vidutinių koncentracijų, tai α_1 ir α_2 yra labai maži dydžiai, sulyginus su vienetu, arba, kitaip sakant, $1 - \alpha_1 = 1 - \alpha_2$. Tokiomis sąlygomis $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$. Taigi, sumaišius tokias dvi silpnas rūkštis, jų disocijacijos laipsniai pasikeis taip, kad tų disocijacijos laipsnių santykis bus lygus rūkščių disocijacijos konstantų santykiui.

Pagaliau paimsime vieną silpną rūkštį, kaip, sakysime, CH_3COOH, ir kitą stiprią rūkštį, kaip, sakysime, HCl. Pridedant prie acto rūkšties HCl rūkšties pirmosios disocijacijos laipsnis žymiai sumažės. Pažymėsime CH_3COOH koncentraciją vėl raide c_1 ir HCl koncentraciją raide c_2, o disocijacijos laipsnius raidėmis α_1 ir α_2. Tad, imdami santykius mišinyje, mes acto rūkšties disocijacijos konstantai turėsime:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 c_1 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{(1 - \alpha_1) c_1} = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{1 - \alpha_1}.$$

Dėl vidutiniško tirpalų stiprumo mes galime priimti visišką HCl rūkšties disocijaciją, vadinasi, priimti, kad $\alpha_2 = 1$. Dėl acto rūkšties tokiomis sąlygomis galima laikyti α_1 labai mažu sulyginti su vienetu. Vadinasi, galime laikyti $1 - \alpha_1 = 1$. Tokiomis sąlygomis $k_1 = \alpha_1 (\alpha_1 c_1 + c_2) = \alpha_1^2 c_1 + \alpha_1 c_2$. Bet α_1, kaip jau mes priėmėme, yra labai mažas dydis. Todėl $\alpha_1^2 c_1$ galima atmesti sulyginti su $\alpha_1 c_2$, ir tada mes gausime: $k_1 = \alpha_1 c_2$ arba $\alpha_1 = \frac{k_1}{c_2}$. Žodžiais tai reiškia, kad, pridedant prie silpnos rūkšties stiprios rūkšties, pirmosios disocijacijos laipsnis keičiasi atvirkščiai proporcingai koncentracijai pridėtos stiprios rūkšties.

Toki pat išvada galioja ir mišiniui silpnos bazės su stipria baze arba silpnos bazės su tos bazės bet kuria druska.

Užuot pridėjus prie silpnos rūkšties stiprios rūkšties, galima pridėti bet kurios tos silpnos rūkšties druskos. Efektas bus tas pats, nes, kaip jau matėme, visokios druskos yra itin smarkiai disocijuotos. Sekanti lentelė, paimta iš Arrheniuso darbo apie katalitinį efektą $H^{\cdot}$ ionų iš 1889 metų, patvirtina šitą išvadą. Kaipo katalizatorius cukraus inversijai buvo vartojama 0,25N CH_3COOH ir ta pati rūkštis, pridedant prie jos įvairius kiekius druskos CH_3COONa. Lentelėje duotos greitumo konstantos įvairios sudėties katalizatoriams.

BIBLIOTEKA

Pridėta CH_3COONa	$c=0$;	$c=0{,}0125$;	$c=0{,}05$;	$c=0{,}25$
Poliarimetru nustat. greit.	$0{,}75.10^3$	$0{,}122.10^3$	$0{,}04.10^3$	$0{,}0105.10^3$
Apskaityt. greitumas	$0{,}74.10^3$	$0{,}129.10^3$	$0{,}038.10^3$	$0{,}0100.10^3$

Greitumai čia apskaityti išeinant iš vandenilio ionų koncentracijos (čia katalizatorius — vandenilio ionai, acto rūkšties tirpale ir tame pačiame tirpale pridedant druskos). Apskaitoma acto rūkšties disocijacijos laipsnis sulig formule: $\alpha_1 = \frac{k_1}{c_2}$, o jau žinant disocijacijos laipsnį, nustatoma ir vandenilio ionų koncentracija. Čia k_1 reiškia acto rūkšties ionizacijos konstantą, būtent, $1{,}85 . 10^{-5}$ ir c_2 reiškia pridėtos druskos koncentraciją. Taigi mes matome, kad matavimu nustatyti greitumai ir apskaityti greitumai sudera. Vadinasi, išvados, padarytos iš masių veikimo dėsnio taikymo elektrolitams, atatinka tikrenybę.

Užsiimsime dabar rūkščių ir bazių stiprumo, arba „godumo", klausimu. Tasai godumas reiškiasi tuo, kad stipresnė rūkštis pagriebia daugiau bazės negu silpnesnė, kada tos bazės nepakanka neutralizuoti abidvi rūkštis, esančias tame pačiame mišinyje.

Klausimą išspręsime iš pradžios teoriškai, paėmę dvi silpnas rūkštis HA_1 ir HA_2 ir stiprią bazę BOH.

Tegu 1 litre tirpalo mes turime c_1 gr. mol. HA_1, c_2 gr. mol. HA_2 ir b molekulių BOH taip, kad $c_1 + c_2 > b$. Vadinasi, bazės nepakanka abiem rūkštim neutralizuoti. Tegu rūkš-

tis HA_1 pagriebia x ekvivalento bazės dalį, o rūkštis HA_2 1—x dalį. Tai reiškia, kad susidaro bx gr. ekvivalentų arba bx gr. mol. druskos BA_1 ir b(1—x) ekvivalentų druskos BA_2, nes iš viso paimta b gr. ekvivalentų arba gr. mol. bazės BOH. Kadangi abidvi druskos gerai disocijuotos, tai, turint darbo su vidutinio stiprumo tirpalu, galima priimti net ir visišką druskų disocijaciją. Tokiomis sąlygomis anionų A'_1 koncentracija bus bx, o anionų A'_2 — b (1—x).

Antra vertus, jeigu susidarė bx gr. ekvivalentų druskos BA_1, tai šitai druskai susidaryti išaikvota bx gr. ekvivalentų HA_1 rūkšties. Kadangi buvo paimta c_1 gr. ekvivalentų rūkšties, tai lieka neišaikvotos rūkšties HA_1 (c_1 — bx) ekvivalentų. Rūkštis HA_1 yra silpna ir todėl galima ją laikyti visiškai nedisocijuota. Taigi nedisocijuotos HA_1 koncentracija bus c_1 — bx.

Tokiais pat samprotavimais gausime: [c_2 — b (1—x)] kaipo koncentraciją nedisocijuotos HA_2 rūkšties.

Dabar mes galime parašyti disocijacijos konstantas abiem rūkštim, pažymėję bendrą abiem rūkštim vandenilio ionų koncentracija ženklu [H·]:

$$k_1 = \frac{[H\cdot]\cdot bx}{(c_1 - bx)} \text{ ir } k_2 = \frac{[H\cdot]\, b\,(1-x)}{[c_2 - b\,(1-x)]}$$

Iš čia gausime santykį:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{1-x}\cdot\frac{c_2 - b\,(1-x)}{c_1 - bx} \text{ arba } \frac{x}{1-x} = \frac{k_1}{k_2}\cdot\frac{c_1 - bx}{c_2 - b\,(1-x)} =$$

$$= \frac{k_1}{k_2}\cdot\frac{\text{koncentrac. nedisoc. } HA_1}{\text{koncentrac. nedisoc. } HA_2}\left(\frac{x}{1-x} = \frac{\text{koncentrac. druskos } BA_1}{\text{koncentrac. druskos } BA_2}\right.$$

vadinasi padalinimo koeficijentas).

Taigi dviem silpnom rūkštim tasai padalinimo koeficijentas yra lygus rūkščių disocijacijos konstantų santykiui, padaugintam į tų rūkščių koncentracijų santykį.

Viršuj duota lygtis yra antrojo laipsnio lygtis ir, ją išsprendus, galima išreikšti x pagalba dydžiu $\frac{k_1}{k_2}$, b, c_1 ir c_2. Gaunasi itin paini formulė, kurios mes čia ir nenagrinėsime. Praktikoje dažniausiai mes turime tokius atsitikimus, kada

$b = c_1 = c_2$, t. y. praktikoje dažniausiai mes turime ekvivalentingus santykius. Tokiomis sąlygomis lygtis:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{c_2 - b(1-x)}{(c_1 - bx)}$$

virsta lygtimi $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2$. Vadinasi, tokiomis sąlygomis padalinimo koeficijentas yra lygus kvadratinei šakniai iš disocijacijos konstantų santykio $\left(\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}\right)$.

Tokiu pat metodu galima išspręsti padalinimo klausimą, kada stipri rūkštis pasidalina tarp dviejų silpnų bazių.

Taigi silpnoms rūkštims stiprios bazės pasidalinimo klausimas gali būti išspręstas teoriškai, remiantis elektrolitinės disocijacijos teorija. Surastas teoriškai padalinimo koeficijentas gali būti patikrintas chemiška analize. Bet stiprioms rūkštims šitas metodas netinka, nes stiprios rūkštys, kaipo stiprūs elektrolitai, neturi disocijacijos konstantos. Tokiais atvejais, norint surasti padalinimo koeficijentą, tenka naudotis arba Thomseno kalorimetriniu metodu arba W. Ostwaldo voliumenometriniu metodu. Paaiškinsime šituos du metodu pavyzdžiais.

Norint nustatyti H_2SO_4 ir HCl rūkščių „godumą“, arba jų relatyvų stiprumą, galima sekti kalorimetriškai, kaip tatai darė Thomsenas, tokias reakcijas:

1) $\frac{H_2SO_4}{2} + NaOH + aq = \frac{Na_2SO_4}{2} + H_2O + aq - a$ cal.;

2) $HCl + NaOH + aq = NaCl + H_2O + aq - b$ cal.;

3) $\frac{Na_2SO_4}{2} + HCl + aq = NaCl + \frac{H_2SO_4}{2} + aq + c$ cal.

Taigi čia kalorimetru nustatoma šitoms trims reakcijoms šilimos efektai (ženklu — pažymėta paliuosuota šilima, o ženklu + absorbuota šilima).

Jeigu trečioje reakcijoje rūkštis HCl išstumtų visą rūkštį H_2SO_4 (vadinasi, pagrobtų visą šarmą NaOH), tai, einant pirmąja ir antrąja reakcijomis, absorbuota šilima būtų (a—b) cal. Iš tikrųjų gi Thomseno kalorimetriniais matavimais nustatyta, kad absorbuota šilima yra $c = \frac{11}{13}(a-b)$. Priimant, kad akci-

jos kiekis yra proporcingas šilimos efektui, mes gausime: $\frac{c}{a-b} = \frac{11}{13}$. Tai reiškia, kad $\frac{11}{13}$ ekvivalentų Na_2SO_4 trečiojoje reakcijoje bus paversta NaCl. Bet šitas skaičius reikalingas yra dar pataisos dėl natrio bisulfato susidarymo tirpale, einant reakcija:

$$\frac{Na_2SO_4}{2} + \frac{H_2SO_4}{2} + aq = NaHSO_4 + aq.$$

Šita reakcija irgi surišta su tam tikro šilimos kiekio absorpcija. Taigi, nustatant šilimos absorpciją trečiajai reakcijai, c gauna per didelį skaičių. Pataisyti tą skaičių galima, nustatant atskiru kalorimetriniu bandymu bisulfato susidarymo absorpcijos šilimą. Atlikę tokią pataisą, mes gauname:

$$\frac{c \text{ pataisytas}}{a-b} = \frac{2}{3}.$$

Tai reiškia, kad rūkštis HCl pagrobia $\frac{2}{3}$ visos bazės ir tik $\frac{1}{3}$ gauna rūkštis H_2SO_4. Vadinasi, rūkštis HCl relatyviai yra dusyk stipresnė negu rūkštis H_2SO_4.

Paaiškinsime dabar voliumenometrinį Ostwaldo metodą. Tirpinama gr. mol. $Cu(NO_3)_2$ tokiame kieky vandens, kad susidarytų 3847,4 cm.^{3} tirpalo (galima, žinoma, ištirpinti gr. mol. tos pačios druskos ir kitame vandens kieky, mažesniam arba didesniam). Čia imami skaičiai, kaip jie duoti Ostwaldo jo darbe „Ueber die Avidität der Säuren" (apie rūkščių godumą, 1878 m. Journal für Praktische Chemie, *2*, **18**, 328). Taip pat nustatoma, kad gr. mol. $CuSO_4$ tirpalas vandeny užima tūrį 3840,3 cm.^{3}, dvi gr. mol. HNO_3, ištirpintos vandeny, užima tūrį 1933,2 cm.^{3} ir 1 gr. mol. H_2SO_4, ištirpinta vandeny užima tūrį 1936,8 cm.^{3}.

Taigi sumaišant $CuSO_4 + 2HNO_3 + aq$, jeigu nebūtų jokios chemiškos akcijos, tūris turėtų būti 3840,3 + 1933,2 cm.^{3} = 5773,5 cm.^{3}.

Jeigu gi azoto rūkštis visiškai išstumtų sieros rūkštį, vadinasi, jeigu įvyktų reakcija:

$$CuSO_4 + 2HNO_3 + aq = Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + aq,$$

tai tūris būtų 3847,4 + 1936,8 = 5784,2 cm.^{3}.

Iš tikrųjų gi Ostwaldas nustatė, kad sumaišius viršuj duotus tūrius vario nitrato ir sieros rūkšties, tūris išėjo 5780,3

cm.³, o sumaišius viršuj duotus tūrius vario sulfato ir azoto rūkšties, tūris išėjo 5781,3. Vietoj šitų dviejų skaičių, mes galime paimti aritmetinį vidutinį 5781.

Jeigu azoto rūkštis išstumtų iš vario sulfato visą sieros rūkštį, tai tūrio padidėjimas būtų:

$$5784{,}2 - 5773{,}5 = 10{,}7 \text{ cm.}^3.$$

Ostwaldo gi nustatytas toksai tūrio padidėjimas:

$$5781 - 5773{,}5 = 7{,}5 \text{ cm.}^3.$$

Tai reiškia, kad HNO_3 yra stipresnė negu H_2SO_4 santyky: $7{,}5 : (10{,}7 - 7{,}5) = 7{,}5 : 3{,}2$. Vadinasi, azoto rūkštis pagrobia apie 70% visos bazės, o sieros rūkštis tik apie 30%. Bet ir šitie skaičiai yra reikalingi pataisų dėl vario sulfato asocijacijos su sieros rūkštimi. Padarę šitą pataisą, gauname: 60% bazės, surištos su HNO_3 ir 40% bazės, surištos su H_2SO_4. Vadinasi, relatyvus šitų dviejų rūkščių stiprumas santykiuoja taip, kaip 3 : 2.

Ostwaldo metodu galima patikrinti pirmiau padarytą teorinę išvadą silpnoms rūkštims dėl padalinimo koeficijento

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}.$$

Kadangi stiprios rūkštys neturi disocijacijos konstantos, tai galima apie jų relatyvų stiprumą spręsti iš jų laidumo, nes tasai laidumas bus proporcingas jų disocijacijos laipsniui, priimant, kad laidumas prie begalinio praskiedimo visoms stiprioms rūkštims yra gangreit tas pats. Tuo pačiu mes konstatuojame, kad stiprių rūkščių relatyvus stiprumas bus proporcingas (apytikriai) jų vandenilio ionų koncentracijoms ir todėl bus proporcingas cukraus inversijos greitumo konstantai arba esterio hidrolizės greitumo konstantai, nes šitos abidvi greitumo konstantos yra proporcingos vandenilio ionų koncentracijoms.

Sekanti lentelė, paimta iš Arrheniuso darbų, rodo, kad greitumo konstanta, vartojant įvairias rūkštis kaipo katalizatorius, keičiasi taip pat, kaip keičiasi tų rūkščių ekvivalentingas laidumas. Čia sauvališkai laidumas HCl rūkšties, kaipo stipriausios, pažymėtas 100, taip pat ir greitumo konstanta k, vartojant HCl kaipo katalizatorių, pažymėta 100.

	k	Ekvivalent. laidumas
HCl	100	100
HNO_3	96	99,6
H_2SO_4	54	65,1
$(COOH)_2$	18	19,7
CH_3COOH	0,4	0,4

Duosime dar vieną lentelę, kurioje parodyta Thomseno arba Ostwaldo metodais nustatytas įvairių rūkščių relatyvus stiprumas ir greta apskaitytas relatyvus stiprumas. (Remiantis teorine Ostwaldo formule $\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$ arba viršuj duotos lentelės daviniais).

	Nustatyt.	Apskait.
$HNO_3 : CHCl_2COOH$	0,76	0,70
$HCOOH : CH_3COOH$	0,76	0,77
$CH_3COOH : C_3H_7COOH$	0,53	0,53
$CCl_3COOH : HCOOH$	0,97	0,96

Čia trupmenomis pažymėtos bazės dalys, kurias pagrobia stipresnė rūkštis, parašyta iš priekio. Pavyzdžiui, turint azoto rūkštį HNO_3 ir dichloracto rūkštį $CHCl_2COOH$, azoto rūkštis pagrobia 0,76, arba 76%, visos bazės, o dichloracto rūkštis sugeba sulaikyti bazės tik 24%.

Iš šitų dviejų lentelių matyti, kad azoto rūkštis ir HCl rūkštis gangreit to paties stiprumo. Thomseno metodu nustatyta, kad relatyviai HCl rūkštis yra dusyk stipresnė už H_2SO_4 rūkštį. Iš laidumo ir greitumo konstantos lentelės išeina apytikriai irgi tas pat santykis $\frac{100}{54}$ ir $\frac{100}{65,1}$. Ostwaldo metodu nustatyta, kad HNO_3 rūkšties stiprumas santykiuoja su H_2SO_4 rūkšties stiprumu kaip 3 : 2. Iš laidumo ir reakcijos greitumo konstantos lentelės išeina apytikriai tas pat: $\frac{96}{54}$ ir $\frac{99,6}{65,1}$.

Antra vertus, jeigu mes paimsime tokias dvi silpnas rūkštis, kaip skruzdžių rūkštis HCOOH ir acto rūkštis CH_3COOH, tai mes joms galime pritaikyti Ostwaldo teorinę formulę: $\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$, nes abidvi tos rūkštys silpni elektrolitai. HCOOH ionizacijos konstanta k_1 yra lygi $214 \cdot 10^{-6}$, o CH_3COOH konstanta k_2 yra lygi $185 \cdot 10^{-7}$. Taigi

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{214.10^{-6}}{185.10^{-7}}} = \sqrt{\frac{2140}{185}} = 3{,}4.$$

Iš čia seka $x = 0{,}77$, o lentelėje parodyta 0,76. Taigi teorija ir praktika čia sutampa.

Jeigu mes ištirpinsime vandeny silpnos rūkšties ir stiprios bazės druską, pavyzdžiui CH_3COONa, tai tirpalas rodo šarminę reakciją. Ištirpinus vandeny stiprios rūkšties ir silpnos bazės druską, pavyzdžiui, $AlCl_3$, tirpalas reaguoja rūkščiai. Ir vienu ir antru atveju kalbama apie druskos hidrolizę, t. y. apie druskos skilimą vandens įtakoje:

1) $CH_3COONa + H_2O = CH_3COOH + NaOH$;
2) $AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl$.

Rašant hidrolizės reakcijas taip, kaip čia parodyta, visiškai nesuprantamos šarminė pirmojo tirpalo reakcija ir rūkštinė antrojo tirpalo reakcija, nes ir vienu ir kitu atveju rūkštis ir bazė susidaro ekvivalentingais santykiais. Bet pažvelgus į abidvi šitas reakcijas elektrolitinės disocijacijos žvilgsniu ir turint galvoje, kad hidrolizės reakcijose dalyvauja vanduo, kurio molekulė nors ir labai silpnai, bet vis dėlto yra disocijuota, čia aprašytasis fenomenas darosi visiškai aiškus.

Iš tikrųjų, grįždami prie pirmosios reakcijos ir rašydami šitą reakciją ionais, mes turėsime tokią lygtį:

$$CH_3COO' + Na^{\cdot} + H_2O = Na^{\cdot} + OH' + CH_3COOH.$$

Antra vertus, $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$, ir šitai reakcijai galioja lygtis:

$$K_w = [H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 1.005.10^{-14}.$$

Acto rūkštis yra silpna rūkštis ir todėl jos ionizacijos konstanta yra mažas dydis, būtent:

$$\frac{[H^{\cdot}]\,[CH_3COO']}{[CH_3COOH]} = 185.10^{-7}.$$

Tegu mes turime normalinį natrio acetato tirpalą. Hidrolizė tik mažą dalį šito natrio acetato suskaldo. Vadinasi, mes galime laikyti, kad aniono CH_3COO' koncentracija yra lygi 0,75, nes tai yra disocijacijos laipsnis normalinio natrio acetato tirpalo. Vandenilio ionų koncentraciją galima čia priimti 10^{-7} ir nedisocijuotos susidariusios acto rūkšties koncentraciją, skaitant, kad hidrolizės laipsnis yra apie 1%, bus apie 10^{-2}. Taigi tokiomis sąlygomis acto rūkšties disocijacijos konstanta būtų:

$$\frac{10^{-7} \cdot 0{,}75}{10^{-2}} = 0{,}75.10^{-5}.$$

Vadinasi, tokiomis sąlygomis mes gauname didesnį skaičių negu acto rūkšties disocijacijos konstanta. Kitaip sakant, ta vandenilio ionų koncentracija, kuri yra charakteringa vandeniui (10^{-7}) yra acto rūkščiai kalbamomis sąlygomis per didelė. Tai reiškia, kad vandenilio ionų dalis susijungs su anionais CH_3COO'. Tuo būdu vandenilio ionų ir anionų CH_3COO' koncentracija sumažės, o nedisocijuotos rūkšties CH_3COOH koncentracija padidės taip, kad bus atstatyta acto rūkšties disocijacijos konstanta.

Bet jeigu vandenilio ionų koncentracija sumažės, tai atatinkamai padidės hidroksilo ionų koncentracija, nes visokiems tirpalams, šarminiams, rūkštiems ir neutraliems, galioja lygtis:

$$K_w = [H^{\cdot}]\,[OH'] = 1{,}005.10^{-14}.$$

Vadinasi, tirpinant natrio acetatą vandeny, susidaro OH' ionų perteklius ir todėl tirpalas reaguoja šarminiai, nes neutralės reakcijos sąlyga yra vandenilio ir hidroksilo ionų koncentracijų lygybė.

Jeigu mes turime druską, sudarytą stiprios rūkšties ir silpnos bazės, pavyzdžiui, $AlCl_3$, tai tokios druskos tirpalas vandeny reaguoja rūkščiai. Čia hidrolitinis skilimas atrodo taip: $AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl$ arba rašant reakciją ionais: $Al''' + 3Cl' + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H^{\cdot} + 3Cl'$.

Aliuminio hidroksidas labai mažai tetirpsta vandeny. Taigi galima laikyti, kad visas ištirpęs vandeny aliuminio hidroksidas yra disocijuotas: $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al''' + 3OH'$. Bet dėl mažo tirpingumo šito aliuminio hidroksido pusiausvira tarp aliuminio ionų ir hidroksilo ionų galima tik prie labai mažų tų ionų koncentracijų. Tai reiškia, kad pusiausviros konstanta čionai labai mažas dydis:

$$K = \frac{[Al'''][OH']^3}{[Al(OH)_3]} = 10^{-30}$$

(apytikriai) arba, kadangi mes čia vandeny turime sotų tirpalą $Al(OH)_3$ ir todėl galime laikyti $[Al(OH)_3]$ pastoviu dydžiu, tai $K = [Al'''][OH']^3 = 10^{-30}$.

Antra vertus, vandens ionizacijai galioja lygtis:

$$K_w = [H^{\cdot}]\,[OH'] = 1{,}005.10^{-14}.$$

Taigi hidroksilo ionų koncentracija vandeny išeina didesnė kaip tų hidroksilo ionų pusiausviros koncentracija ionizuotame aliuminio hidrokside. Vadinasi, tirpinant aliuminio chloridą vandeny dalis hidroksilo ionų jungsis su aliuminio ionais ir duos nedisocijuotą $Al(OH)_3$ kritulio pavidalu. Tokiu būdu hidroksilo ionų koncentracija mažės ir todėl, einant vandens ionizacijos konstanta, atatinkamai didės $H^{\cdot}$ koncentracija. Tai reiškia, kad tirpindami $AlCl_3$ vandeny, mes turėsime perteklių $H^{\cdot}$ ionų ir todėl tirpalas reaguos rūkščiai.

Taigi rūkšti reakcija (perteklius $H^{\cdot}$ ionų) arba šarminė reakcija (perteklius OH' ionų) galima visuomet laikyti tikru druskos hidrolizės pažymiu. Bet, jeigu mes paimsime druską, sudarytą silpnos rūkšties ir silpnos bazės, tai tokios druskos hidrolizė gali būti labai smarki, tuo tarpu kai tirpalas rodys neutralią reakciją. Tai bus ypač tada, kada rūkšties ir bazės ionizacijos konstantos yra lygios arba net ir labai mažai skiriasi viena nuo antros. Taigi iš to, kad druskos tirpalo reakcija yra neutrali dar negalima daryti išvados, kad druska nehidrolizuota.

Stiprių rūkščių ir stiprių bazių sudarytų druskų tirpalai visuomet rodo neutralią reakciją, pavyzdžiui, NaCl:

$$NaCl + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCl$$

arba rašant ionais:

$$Na^{\cdot} + Cl' + H_2O \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl'.$$

Bet $H^{\cdot}$ ionai ir OH' ionai negali būti didesnėse koncentracijose kaip tos, kurios išeina iš lygties

$$K_w = [H^{\cdot}]\ [OH'] = 1{,}005 \cdot 10^{-14}.$$

Todėl OH' ionai ir $H^{\cdot}$ ionai jungiasi tarp savęs, sudarydami vandenį, ir todėl abidvi pusės paskutinės reakcijos vienodai atrodo. Vadinasi, tokiais atvejais jokios hidrolizės nėra ir nėra jokio pertekliaus nei vandenilio ionų, nei hidroksilo ionų.

Taigi, kalbant apie hidrolizę, reikia turėti galvoje ne vandens veikimą, o vandens ionų veikimą. Tą patį dalyką reikia turėti galvoje taikant Ostwaldo praskiedimo dėsnį silpniems elektrolitams, sakysime, silpnoms rūkštims. Paimsime rūkšties HA ionizaciją: $HA \rightleftarrows H^{\cdot} + A'$. Ionizacijos konstanta $k_a = \frac{[H^{\cdot}]\ [A']}{[HA]}$ (Ostwaldo praskiedimo dėsnis). Bet mes turime šitą rūkštį vandeny ir todėl $[H^{\cdot}]$ yra bendra koncen-

tracija vandeniui ir rūkščiai. Bet šita koncentracija turi patenkinti lygtį $[H^{\cdot}] = [OH'] + [A']$, nes rūkšties tirpalas elektriškai yra neutralus. Antra vertus $[H^{\cdot}]$ turi patenkinti ir vandens ionizacijos lygtį $K_w = [H^{\cdot}] \cdot [OH']$. Iš šitos lygties seka: $[OH'] = \frac{K_w}{[H^{\cdot}]}$, o iš pirmosios lygties

$$[A'] = \frac{k_a\,[HA]}{[H^{\cdot}]}.$$

Įvedant šituos dydžius į antrąją lygtį gausime:

$$[H^{\cdot}] = \frac{K_w}{[H^{\cdot}]} + \frac{k_a\,[HA]}{[H^{\cdot}]} \text{ arba } \underline{[H^{\cdot}]^2 = K_w + k_a\,[HA].}$$

Šita lygtis ir yra tiksli Ostwaldo praskiedimo dėsnio forma. Paprastai K_w yra labai mažas dydis sulyginti su k_a. Pavyzdžiui, jeigu mes paimsime acto rūkštį, tai $k_a = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$, tuo tarpu kaip $K_w = 1{,}005 \cdot 10^{-14}$. Vadinasi, daugelyje atsitikimų K_w galima atmesti sulyginti su k_a ir tada mes gauname tokią lygtį:

$$[H^{\cdot}]^2 = k_a\,[HA] \text{ arba } k_a = \frac{[H^{\cdot}]^2}{[HA]}.$$

Tai yra mums jau žinoma paprasta Ostwaldo praskiedimo dėsnio forma, nes $[H^{\cdot}]^2 = [H^{\cdot}] \cdot [A']$.

Pažiūrėsime dabar, kaip pareina hidrolizės laipsnis nuo praskiedimo (t. y. nuo to tūrio vandens, kuriame druska ištirpinta). Paimsime iš pradžios druską, sudarytą silpnos rūkšties ir stiprios bazės, pavyzdžiui, KCN. Tegu viena tos druskos gr. mol. ištirpinta v litruose vandens ir tegu hidrolizės laipsnis x (tai reiškia x dalis gr. mol. hidrolizuota). Taigi tirpale mes turėsime x gr. mol HCN, kuri kaipo silpna rūkštis bus gangreit nedisocijuota (koncentracija HCN bus $\frac{x}{v}$), x gr. mol. KOH, kuri, kaipo stipri bazė, prie pakankamo praskiedimo bus visiškai disocijuota (koncentracija KOH bus $\frac{x}{v}$) ir 1—x gr. mol. KCN, kuri, kaipo druska, bus irgi visiškai disocijuota (koncentracija nehidrolizuotos KCN bus $\frac{1-x}{v}$).

Rašydami hidrolizės lygtį paprastu būdu, mes turėsime: $KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$. Pusiausvirai galioja lygtis:

$$K = \frac{[HCN]\,[KOH]}{[KCN]\,[H_2O]} \text{ arba } K = \frac{[HCN]\,[KOH]}{[KCN]},$$

nes mes čia turime praskiestą tirpalą, kuriame vandens kiekis, palyginti su druskos kiekiu, yra didelis ir todėl vandens koncentracija labai mažai pasikeis ir, vadinasi, mes galime vandens koncentraciją čionai laikyti nuolatiniu dydžiu ir įterpti ją į pusiausviros konstantą. Pakeisdami paskutinėje lygtyje medžiagų koncentracijas viršuj duotais dydžiais, gausime: $K = \frac{x^2}{v^2} : \frac{1-x}{v} = \frac{x^2}{(1-x)v}$. Šitas dydis vadinamas hidrolitinė konstanta arba hidrolizės konstanta. Iš šitos lygties seka, kad didinant vandens kiekį, kitaip sakant, didinant tūrį v, atatinkamai turi didėti ir hidrolizės laipsnis x, kad įvairiems v gautumėm tą pačią konstantą.

Tikslu nustatyti, kaip čia pareina hidrolizės laipsnis nuo praskiedimo v, pažvelgsime į hidrolizę KCN ionų atžvilgiu. Mes čia turime tokius ionus: $H^{\cdot}$, OH', CN' ir $K^{\cdot}$. Šitų ionų pusiausvirai galioja šios lygtys:

1) silpnos rūkšties HCN ionizacijos konstantos lygtis:

$$k_a = \frac{[H^{\cdot}]\,.\,[CN']}{[HCN]} \text{ ir}$$

2) vandens ionizacijos lygtis: $K_w = [H^{\cdot}]\,.\,[OH']$.

Su K ionais mes nesiskaitome, nes, kiek jų yra reaguojančiose medžiagose, tiek jų yra ir reakcijos produktuose.

Iš (2) lygties seka

$$[H^{\cdot}] = \frac{K_w}{[OH']} = \frac{K_w}{\frac{x}{v}}, \text{ nes } [OH'] = [KOH] = \frac{x}{v} \text{ (žiūr. aukščiau).}$$

Šituo dydžiu mes pakeisime $[H^{\cdot}]$ pirmoje lygtyje. Toje pačioje lygtyje mes pakeisime $[CN']$ dydžiu $\frac{1-x}{v}$ ir $[HCN]$ dydžiu $\frac{x}{v}$ (žiūr. aukščiau). Tad pirma lygtis atrodys taip:

$$k_a = \frac{\frac{K_w \cdot v}{x} \cdot \frac{1-x}{v}}{\frac{x}{v}} = K_w \frac{(1-x)\,v}{x^2}.$$

Iš čia seka: hidrolitinė konstanta

$$K = \frac{x^2}{(1-x)\,v} = \frac{K_w}{k_a}.$$

Taigi hidrolitinė druskos konstanta yra lygi vandens ionizacijos konstantai, padalintai į rūkšties ionizacijos konstantą, jeigu druska sudaryta sitprios bazės ir silpnos rūkšties, kaip KCN. Pavyzdžiui, dėl HCN $k_a = 1{,}3.10^{-9}$, o $K_w = 1{,}005.10^{-14}$.

$$\text{Todel } K = \frac{K_w}{k_a} = \frac{1{,}005.10^{-14}}{1{,}3.10^{-9}} = 0{,}8.10^{-5}.$$

Jeigu mes būtumėm paėmę druską, sudarytą silpnos bazės ir stiprios rūkšties, tai mes būtumėm gavę panašų rezultatą, būtent: $K = \frac{K_w}{k_b}$. Čia k_b reiškia silpnos bazės ionizacijos konstantą.

Vadinasi, žinant vandens ionizacijos konstantą ir silpnų bazių ir silpnų rūkščių ionizacijos konstantas, galima iš anksto apskaityti hidrolitinę konstantą ir hidrolizės laipsnį. Tokį apskaitymą galima paskui patikrinti bandymais, nustatant hidrolizės laipsnį.

Pažvelgsime dabar, kaip tokiais atsitikimais hidrolizės laipsnis x pareina nuo praskiedimo v. Tam tikslui reikia tik išspręsti lygtį $\frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{K_w}{k_a}$. Išsprendę gausime:

$$x = \frac{-v K_w}{2 k_a} \pm \sqrt{\frac{v^2}{4}\left(\frac{K_w}{k_a}\right)^2 + \frac{v K_w}{k_a}}.$$

Jeigu $\frac{K_w}{k_a}$ yra mažas dydis palyginti su vienetu, kitaip sakant, jeigu k_a yra žymiai didesnis negu K_w, tai narys po šakinimi $\frac{v^2}{4}\left(\frac{K_w}{k_a}\right)^2$ galima atmesti, nes jis bus mažas palyginti su $\frac{vK_w}{k_a}$. Taip pat ir $-\frac{vK_w}{2k_a}$ galima atmesti, nes ir tas dydis mažas palyginti su $\sqrt{\frac{vK_w}{k_a}}$. Tada mes gauname

$$x = \sqrt{\frac{vK_w}{k_a}} = K' \sqrt{v}.$$

Žodžiu sakant, visais tokiais atvejais, kada mes turime druskas, sudarytas silpnų bazių ir stiprių rūkščių arba, atvirkš-

čiai, hidrolizės laipsnis yra proporcingas kvadratinei šakniai iš vandens tūrio v (iš praskiedimo).

Sekanti lentelė, kurioje parodyti KCN hidrolizės laipsniai prie įvairių praskiedimų, patvirtina šitą išvadą (lentelė paimta iš Shieldo darbų, 1893 m.).

c (koncentr.)	x (hidrol. laipsnis)	$\frac{K_w}{k_a} = K$ (hidrol. konstanta)
0,947	0,0031	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$
0,235	0,0072	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$
0,095	0,0112	$1{,}16 \cdot 10^{-5}$
0,024	0,0234	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
	Aritmetinis vidutinis	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$.

Čia konstanta K apskaityta sulig formule $\frac{K_w}{k_a} = K$ ir $\frac{x^2}{(1-x)\,v} = K$. Abudu šitie apskaitymai sudera. Taip pat nesunku įsitikinti, kad hidrolizės laipsnis x keičiasi atvirkščiai proporcingai $\sqrt{c}$ (tiesioginai proporcingai $\sqrt{v}$).

Pagaliau paimsime druską, sudarytą silpnos rūkšties ir silpnos bazės, kaip pav., anilino acetatas arba amonio acetatas, arba urea acetatas ir pan. Pažymėsime aplamai tokią druską ženklu BA.

Tegu mes turime 1 gr. mol. tokios druskos v litruose ir tegu hidrolizės laipsnis bus x. Mes čia turėsime ionus B', A', H' ir OH'. Šitų ionų pusiausvirai galioja šios trys lygtys:

1) $[H'] \cdot [OH'] = K_w$ (vandens ionizacijos konstanta);

2) $\frac{[H'] \cdot [A']}{[HA]} = k_a$ (silpnos rūšties ionizacijos konstanta);

3) $\frac{[B'] \cdot [OH']}{[BOH]} = k_b$ (silpnos bazės ionizacijos konstanta);

Bet hidrolizės laipsnis čia x ir iš 1 gr. mol. BA susidaro x gr. mol. HA. Vadinasi, koncentracija HA bus $\frac{x}{v}$. Taip pat

$$[BOH] = \frac{x}{v} \quad \text{o} \quad [A'] = \frac{1-x}{v}$$

todėl, kad ne hidrolizuotos BA pasilieka $1 - x$. Vadinasi, jos koncentracija bus $\frac{1-x}{v}$. Kadangi visos druskos yra stiprūs elektrolitai ir kadangi čionai mes turime praskiestą tirpalą, tai

galima laikyti visą likusią druską visiškai disocijuota. Einant tais pačiais sumetimais $[B^{\cdot}] = \frac{1-x}{v}$.

Įvedę šituos dydžius į 2 ir 3 lygtis gausime:

$$k_a = \frac{[H^{\cdot}] \cdot \left[\frac{1-x}{v}\right]}{\frac{x}{v}} \text{ ir } k_b = \frac{[OH'] \cdot \left]\frac{1-x}{v}\right]}{\frac{x}{v}}.$$

Sudauginę abidvi lygti gauname:

$$k_a \cdot k_b = [H^{\cdot}] \cdot [OH'] \left[\frac{1-x}{x}\right]^2,$$

arba priimdami domėn pirmąją lygtį:

$$k_a \cdot k_b = K_w \left[\frac{1-x}{x}\right]^2.$$

Iš čia seka: $\frac{K_w}{k_a \cdot k_b} = \text{const.} = \left[\frac{x}{1-x}\right]^2$. Taigi čia mes gauname, taikydami hidrolizės interpretavimui vandens elektrolitinę disocijaciją, hidrolizės konstantą, kuri nepareina nuo tūrio.

Tuo tarpu, intepretuodami hidrolizę nedisocijuoto vandens veikimu ir remdamiesi chemiška lygtimi:

$$BA + H_2O \rightleftarrows BOH + AH,$$

mes gauname hidrolitinei konstantai reiškinį: $K = \frac{x^2}{(1-x)v}$. Čia x pažymėtas hidrolizės laipsnis, o vandens koncentracija laikoma konstanta, nes čia mes turime didelį vandens kiekį sulyginti su druskos kiekiu, taip kad dėl nedidelės hidrolizės vandens koncentracija pasikeis labai mažai.

Taigi šitos dvi išvados nesuderinamos viena su antra, nes pirma išvada konstatuoja, kad šitais atsitikimais hidrolizės laipsnis nepareina nuo praskiedimo, tuo tarpu, kai antra išvada rodo, kad tasai hidrolizės laipsnis yra proporcingas kvadratinei šakniai iš praskiedimo. Sekanti lentelė, paimta iš Arrheniuso ir Walkerio darbų (1890 m.), kurie liečia anilino acetato hidrolizę prie įvairių praskiedimų, patvirtina pirmąją išvadą.

$v =$	12,5	25	50	100	200
$100\,x =$	54,6	55,8	56,4	55,1	55,6
				(vidutin.	55,7).

Taigi čia hidrolizė itin smarki, gangreit 56%, ir to paties didumo prie praskiedimo 12,5 litrų gr. molekulei ligi 200 litrų gr. molekulei. Kadangi mes numatėme tokį dalyką remdamiesi elektrolitinės disocijacijos teorija, tai čia mes turime vieną iš stiprių argumentų elektrolitinės disocijacijos teorijos naudai. Tuo pačiu laiku mes aiškiai matome, kad ne vandens molekulė, o jos elektrolitinės disocijacijos produktai turi reikšmės hidrolizei.

Dėl hidrolizės druskų, sudarytų iš silpnų bazių ir silpnų rūkščių, galima padaryti dar vieną įdomią išvadą, būtent, kad tokių druskų tirpaluose vandenilio ionų koncentracija nepareina nuo praskiedimo, kitaip sakant, yra pastovus dydis. Šitą išvadą padarė Tizardas ir patvirtino ją, tiesioginiai nustatydamas vandenilio ionų koncentraciją.

Iš tikrųjų silpnos rūkšties, sakysime, acto rūkšties ionizacijos konstanta atrodo taip:

$$k_a = \frac{[H^\cdot]\left[\frac{1-x}{v}\right]}{\frac{x}{v}} = \frac{[H^\cdot].[1-x]}{x} \text{ arba}$$

$$[H^\cdot] = k_a \frac{x}{1-x} = k_a \sqrt{\frac{K_w}{k_a \cdot k_b}},$$

nes, kaip jau mes pirmiau nustatėme $\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{K_w}{k_a \cdot}}$

Šita išvada, žinoma, turi reikšmės tik tais atveja
rūkšties ionizacijos konstanta k_a yra didesnė kaip b
zacijos konstanta k_b, nes tik tokiomis sąlygomis r
sime vandenilio ionų perteklių hidroksilo ionų atž
gi silpnos rūkštys ir silpnos bazės ionizacijos k
lygios, arba beveik lygios, tai mes turėsime
denilio ir hidroksilo ionų koncentracijas, k
Vadinasi, turėsime neutralią reakciją, nepa
rolizės laipsnis bus itin didelis, apie 50%.

$\sqrt{k_b}$

...is, kada
...azės ioni-
...nes teturė-
...vilgiu. Jeigu
...onstantos yra
...okias pat van-
...aip ir vandeny.
...sant to, kad hid-

Kadangi hidrolizės fenomenas pasirei
miškuose procesuose, tai labai svarbu s
hidrolizės laipsniui nustatyti. To nega
laisvą rūkštį arba laisvą bazę, kurio
rolizei. Pavyzdžiui, jeigu mes ti

...škia įvairiuose che-
...sipažinti su metodais
...ima padaryti titruojant
...s susidaro vykstant hid-
...truosime anilino chlorido

$C_6H_5NH_2HCl$ tirpalą, tai mes nustatysime visą kiekį HCl (arba, tiksliau kalbant, [H'], nes neutralizuodami rūkštį, mes keisime hidrolitinę pusiausvirą ir pagaliau pavarysime hidrolizę iki galo. Tas pat tenka pasakyti apie titravimą natrio acetato tirpalo. Titruodami mes surišime laisvą NaOH (arba, tiksliau kalbant, [OH']). Taigi keisime hidrolitinę pusiausvirą ir vėl nuvarysime hidrolizę iki galo. Vadinasi, titravimu nustatysime visą natrio acetato šarmą.

Hidrolizės laipsniui nustatyti vartojama šeši metodai, kurių vienas metodas netiesioginis, o kiti tiesioginiai.

Netiesioginis metodas remiasi jau mūsų nustatytais santykiais $K = \frac{K_w}{k_a}$ arba $K = \frac{K_w}{k_b}$ arba $K = \frac{K_w}{k_a \cdot k_b}$. Kitaip sakant, laidumo matavimais ir, taikant Ostwaldo praskiedimo dėsnį, nustatomos ionizacijos konstantos k_a ir k_b silpnoms rūkštims ir silpnoms bazėms ir tada, remiantis vandens ionizacijos konstanta K_w apskaitomos hidrolitinės konstantos. Parašius hidrolitinės konstantos formulę, galima apskaititi hidrolizės laipsnis x. Šitas metodas vartojamas visų rečiausiai.

Mažai tevartojamas ir tiesioginis metodas, kuris paremtas ledo tirpimo temperatūros depresijos nustatymu (Beckmano metodu, žiūr. „Termodinamika" 3 §, 65—69 pusl.), nes nelengvas dalykas tiksliai nustatyti šitą depresiją skystiems tirpalams. Dalyko esmė yra tokia. Tegu mes turime natrio acetato hidrolizę

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + Na^{\cdot} + OH'$$

ir priimame, kad x dalis gr. mol. hidrolizuota, tai nehidrolizuotos druskos pasilieka 1—x. Priimsime suprastinimui, kad mes turime normalinį tirpalą natrio acetato su disocijacijos laipsniu α. Kadangi nehidrolizuotos druskos mes turime 1—x gr. mol., o ta druska elektrolitiniai disocijuota, tai dėl disocijacijos ji duos tirpale tokį individuumų skaičių:

$$\underset{\text{nedisoc. mol.}}{(1-x)\,(1-\alpha)} + \underset{\text{anionai}}{(1-x)\,\alpha} + \underset{\text{kationai}}{(1-x)\,\alpha}$$

Prie šitų individuumų tirpale prisidės 3x individuumai, kaip rodo hidrolizės reakcija. Taigi iš viso individuumų mes turėsime:

$(1-x)(1-\alpha)+(1-x)\alpha+(1-x)\alpha+3x=1+\alpha+x(2-\alpha)$.

Šitas individuumų skaičius santykiuoja su tuo individuumų skaičiumi, kuris būtų tirpale, jeigu neturėtų vietos nei elektrolitinė disocijacija, nei hidrolizė, kaip išmatuota depresija su charakteringa vandeniui depresijos konstanta (žiūr. „Termodinamika"). Taigi $\frac{1+\alpha+x(2-\alpha)}{1}=\frac{\Delta T^1}{\Delta T}$ ($\Delta T = 18{,}6$ vandeniui). Iš šitos lygties mes surasime hidrolizės laipsnį x, jeigu žinosime druskos disocijacijos laipsnį α. Šitą disocijacijos laipsnį mes galime nustatyti laidumo matavimais.

Antrasai tiesioginis metodas remiasi vandenilio ionų arba hidroksilo ionų koncentracijos nustatymu, vartojant šituos ionus kaipo katalizatorius tokioms reakcijoms, kaip cukraus inversija, esterio hidrolizė ir esterifikacija, ir sekant šitų reakcijų greitumus. Iš pradžios, sakysime, esterio hidrolizės arba cukraus inversijos greitumas sekamas su ta ar kita rūkštimi, kaipo žinomos koncentracijos katalizatorium. Tokiu būdu mes nustatome žinomos reakcijos greitumo konstantą k žinomai vandenilio ionų koncentracijai [H']. Paskui mes atliekame tą pačią reakciją, vartodami kaipo katalizatorių silpną tirpalą $AlCl_3$, $C_6H_5NH_2 . HCl$ ir aplamai kokios nors druskos, kuri hidrolizuojasi, duodama vandenilio ionų perteklių (kada mes turime druską, kuri hidrolizuojasi, duodama hidroksilo ionų perteklių, tai tada sekame esterifikacijos reakciją). Taigi mes čia gausime kitą greitumo konstantą k' ir tada galėsime parašyti proporciją: $C_{H'} : k' = [H'] : k$, iš kurios seka: $C_{H'} = [H'] \frac{k}{k'}$. Tokiu būdu mes nustatysime vandenilio ionų koncentraciją $C_{H'}$. Kadangi mes čia turime druską iš silpnos bazės ir stiprios rūkšties, tai paliuosuota hidrolizės rūkštis bus visiškai disocijuota ir, vadinasi, $c_{H'}$ bus tos rūkšties koncentracija. Jeigu paimtos druskos koncentracija yra c, tai hidrolizės laipsnis $x = \frac{C_{H'}}{C}$.

Panašiai nustatomas hidrolizės laipsnis ir tais atvejais, kada druska sudaryta stiprios bazės ir silpnos rūkšties. Tada mes nustatome hidroksilo ionų koncentraciją, sekdami esterifikacijos reakciją.

Aišku, kad šitas metodas netinka hidrolizės laipsniui nustatyti tais atvejais, kada mes turime druską, sudarytą silpnos bazės ir silpnos rūkšties.

Trečiasai tiesioginis metodas remiasi laidumo matavimais. Įvykus hidrolizei druskos tirpalo laidumas iš dalies pareina nuo druskos jonų ir iš dalies nuo jonų rūkšties arba bazės, kurios susidaro vykstant hidrolizei. Pridedant prie druskos tirpalo silpnos rūkšties arba silpnos bazės galima jas laikyti visiškai nedisocijuotomis tos rūkšties arba bazės akivaizdoje. Bet toksai pridėjimas varys druskos hidrolizę atgal ir pagaliau visiškai tą hidrolizę panaikins. Tada mes turėsime reikalo su nehidrolizuotos druskos tirpalu plius tam tikras kiekis silpnos bazės arba silpnos rūkšties, kuri nedisocijuota, ir todėl neturi įtakos tirpalo laidumui. Taigi, pridėję tam tikrą silpnos rūkšties arba silpnos bazės kiekį, mes turėsime tirpalą tokio laidumo, kuris atatinka nehidrolizuotos druskos laidumą. Jau mes anksčiau nustatėme santykį: $\frac{K_w}{k_b} = \frac{x^2}{(1-x)v}$. Čia K_w reiškia vandens jonizacijos konstantą, k_b silpnos bazės jonizacijos konstantą, x laisvos rūkšties ir laisvos bazės koncentraciją ir 1—x nehidrolizuotos druskos koncentraciją, esant v=1. Taigi ekvivalentinį arba molekulinį hidrolizuoto tirpalo laidumą mes galime išreikšti tokia lygtimi: $\lambda_v = (1-x)\lambda'_v + x\,\lambda''_v$. Čia λ'_v reiškia molekulinį nehidrolizuotos druskos laidumą praskiedime v, o λ''_v — molekulinį stiprios rūkšties arba stiprios bazės laidumą, kurios pasiliuosuoja vykstant hidrolizei. Iš šitos lygties seka: $x = \frac{\lambda_v - \lambda'_v}{\lambda''_v - \lambda'_v}$.

Šitoje lygtyje λ_v matuojant nustatomas hidrolizuotos druskos laidumas, λ''_v yra laidumas stiprios rūkšties arba stiprios bazės, kurios pasiliuosuoja vykstant hidrolizei. Kadangi rūkšties arba bazės tokiomis sąlygomis pasiliuosuoja nedaug, tai jas galima laikyti visiškai disocijuotomis ir todėl, einant Kohlrauschu, $\lambda''_v = U_c + V_a$. Taigi, žinodami rūkšties arba bazės katjonų ir anjonų laidumus, mes žinosime ir λ''_v. Pasilieka tik nustatyti λ'_v. Mes pridedame prie druskos tirpalo silpnos bazės arba silpnos rūkšties (pareina nuo to, kuri iš jų yra druskos komponenta) ir matuojame tirpalo laidumą tol, kol gausime nuolatinį dydį. Tada mes turėsime nehidrolizuo-

tos druskos tirpalo λ'_v laidumą ir tokiu būdu turėsime visus davinius, kad galėtume apskaityti hidrolizės laipsnį x.

Šitas metodas išdirbtas Bredigo ir patvirtintas Noyeso. Jam paaiškinti čia duosime eilę davinių iš Bredigo darbų (žiūr. Bredig, Z. physikal. Chem., 1894, **13**, 321).

v	λ	λ_v 32	λ_v 64
64	106,2	95,9	96,0
128	113,7	98,1	98,2
256	122,0	100,1	100,3
512	131,8	101,4	101,5
1024	144,0	103,3	103,3

Šitoje lentelėje λ reiškia molekulinį laidumą anilino chlorido $C_6H_5NH_2 . HCl$ tirpalo įvairiuose praskiedimuose v. λ_v 32 reiškia molekulinį laidumą tos pačios druskos pridėjus prie tirpalo $\frac{N}{32}$ anilino ir pagaliau λ_v64 reiškia molekulinį laidumą, pridėjus prie druskos tirpalo $\frac{N}{64}$ anilino. Lentelė rodo, kad nebėra skirtumo tarp molekulinių laidumų ar bus pridėta $\frac{N}{32}$ anilino ar $\frac{N}{64}$ anilino. Vadinasi, pridėjus prie tirpalo $\frac{N}{64}$ anilino, jau druskos hidrolizė bus panaikinta ir todėl λ_v64 reiškia molekulinį nehidrolizuotos druskos laidumą. Didesniuose praskiedimuose v dydžiai λ_v32 ir λ_v64 sudera dar geriau. Taigi tokiais atsitikimais druskos laidumas pareina tik nuo jos ionų $C_6H_5NH_3^{\cdot}$ ir Cl' laidumo.

Sekanti lentelė, irgi paimta iš jau minėto Bredigo darbo, duoda pavyzdį anilino chlorido hidrolizės laipsniui (nuošimčiais) apskaityti įvairiais praskiedimais ir temperatūra 25°C. Toje pat lentelėje parodytas hidrolizės konstantos K adverniškas dydis $\left(\frac{1}{K} = \frac{k_a}{K_w}\right)$.

v	λ	λ_v	%	$\frac{k_a}{K_w} = \frac{1}{K}$
32	99,6	92,1	2,63	$45 . 10^3$
64	106,2	95,1	3,90	$40 . 10^3$
128	113,7	98,1	5,47	$40 . 10^3$
256	122,0	100,1	7,68	$40 . 10^3$
512	131,8	102,1	10,4	$42 . 10^3$
1024	144,0	103,1	14,4	$42 . 10^3$
			vidutinis dydis	$41 . 10^3$

(Šitoje lentelėje λ yra ekvivalentis hidrolizuotos druskos laidumas, o λ_v nehidrolizuotos tuo pačiu praskiedimu v).

Dažnai hidrolizės laipsniui surasti vartojama elektrometrinis metodas, sudarant celę iš dviejų vandenilio elektrodų, iš kurių vienas elektrodas yra kontakte su elektrolitu (rūkštimi) žinomos vandenilio ionų koncentracijos, o antras su tiriamos druskos tirpalu. Norint eliminuoti potencialą kontakto vietoje abiejų elektrolitų, tie elektrolitai galima sujungti sifonu, pripildytu NaCl ar KCl tirpalu. Tokia celė atrodo taip: H_2 | 0,01 n-HCl | 0,01 n-NaCl | 0,01 n-anilino chlorido | H_2.

Tai yra koncentracijos celė ir jos elektrovaromoji jėga $E = 0{,}058 \lg \frac{c_1}{c_2}$ (žiūr. „Termodinamika", 8 §, 190—191 pusl.). Čia c_1 reiškia vandenilio ionų koncentraciją anilino chlorido tirpale, o $c_2 = 0{,}01$, nes tai yra vandenilio ionų koncentracija 0,01 n-HCl tirpale, kuris, tirpalas, galima laikyti visiškai disocijuotu. Taigi, išmatavę tokios celės elektrovaromąją jėgą E, mes galėsime apskaityti vandenilio ionų koncentraciją anilino chlorido tirpale c_1, o tai bus ir laisva HCl koncentracija anilino chlorido tirpale. Kadangi mes žinome visą HCl kiekį, nes žinome anilino chlorido koncentraciją (mūsų pavyzdyje ta koncentracija yra 0,01N), tai santykis mūsų nustatytos laisvos HCl koncentracijos ir visos HCl koncentracijos anilino chlorido tirpale duos mums šitos druskos hidrolizės laipsnį.

Pagaliau aprašysime čionai dar vieną metodą hidrolizės laipsniui nustatyti, kuris remiasi silpnos bazės arba silpnos rūkšties padalinimo koeficijento nustatymu, kada viena iš jų pasidalina tarp dviejų tirpintuvų (žiūr. „Termodinamika", Heterogeninė pusiausvira, 6 §, 109—112 pusl.).

Tegu mums reikia nustatyti vėl to paties anilino chlorido $C_6H_5NH_2 . HCl$ hidrolizės laipsnis. Mes visų pirma tirpiname tam tikrą silpnos bazės, t. y. anilino kiekį tam tikrame tūryje, sakysime v benzolo ir maišome šitą tirpalą, sakysime, su 1000 cm.³ vandens (maišome padalinimo koštuve nuolatine temperatūra). Pakankamai paskalavus ir leidus vandens ir benzolo sluoksniams persiskirti, tam tikra dalis benzolo su ištirpintu jame anilinu atskiriama ir į tą tirpalą leidžiama sausas HCl, kad galima būtų gauti kritulį $C_6H_5NH_2 . HCl$. Jeigu dabar benzolą išgarinsime, tai pasiliks sausa druska, kurią mes galime atsverti ir tokiu būdu nustatyti anilino chlorido kiekį ir, vadinasi, ir anilino kiekį 1 cm.³ benzolo. Tuo pačiu mes žinosime visą likusį benzole anilino kiekį, jeigu padauginsime kiekį 1 cm.³ tūriu v. Kadangi mes žinome anilino kiekį benzole prieš maišant su vandeniu, tai skirtumas tarp šito kiekio ir benzole užsilikusio anilino kiekio bus perėjęs į vandenį anilino kiekis. Iš čia mes apskaitysime, koks yra anilino kiekis 1 cm.³ vandens. Padalinę anilino kiekį 1 cm.³ benzolo į anilino kiekį 1 cm.³ vandens, gausime padalinimo koeficijentą k.

Nustatę padalinimo koeficijentą, mes vėl tirpiname tam tikrą anilino kiekį benzolo tūryje v cm.³ iš vienos pusės ir ekvivalentingą kiekį HCl vandens tūryje 1000 cm.³ ir maišome gerai abudu tuos tirpalus padalinimo koštuve (koštuvas laikomas termostate). Taigi čia susidaro druska ir ta druska iš dalies hidrolizuojasi vandeny sulig reakcija:
$C_6H_5NH_2 . HCl + H_2O \rightleftarrows C_6H_5NH_2 . H_2O + HCl$ arba bendrai $AB + H_2O \rightleftarrows BOH + AH$. Pasilikusavusi bazė, anilinas, pasidalina tarp vandens ir benzolo sluoksnių sulig mūsų anksčiau nustatytu padalinimo koeficijentu k.

Einant viršuj duota bendra lygtimi, hidrolizės konstanta $K = \frac{[BOH]\,[AH]}{[AB]\,[H_2O]}$ arba skaitant vandens kocentraciją pastovią, nes vandens masė yra didelė sulyginti su druskos mase: $K = \frac{[BOH]\,[AH]}{[AB]}$. Čia skliaustais pažymėtos koncentracijos laisvos bazės, laisvos rūkšties ir druskos pusiausviroje. Pažymėsime HCl pradžios koncentraciją ženklu c_1,

anilino pradžios koncentraciją ženklu c_2 ir laisvos bazės koncentraciją vandens sluoksnyje pusiausviroje ženklu c. Tokiomis sąlygomis viename benzolo cm.³ bus ck ekvivalentų anilino ir v cm.³ benzolo turės ckv anilino. Taigi iš viso laisvo anilino mes turėsime $c + ckv = c\ (1 + kv.)$. Kadangi iš viso bazės mūsų buvo paimta c_2, tai bazės surištos su rūkštimi, t. y. druskos pavidale bus: $c_2 - c\ (1 + kv)$. Tiek pat gr. ekvivalentų bus ir rūkšties druskos pavidalu. Vadinasi, laisvos rūkšties bus: $c_1 - c_2 + c\ (1 + kv.)$ gr. ekvivalentų. Taigi, grįždami prie pusiausviros konstantos, mes turėsime pusiausviroje vandens sluoksnyje:

$$[BOH] = c,\ [AH] = c_1 - c_2 + c\ (1 + kv.) \text{ ir}$$
$$[AB] = c_2 - c\ (1 + kv)$$

ir todėl pusiausviros konstanta atrodys taip:

$$K = \frac{c\ \{c, - c_2 + c\ (1 + kv)\}}{c_2 - c\ (1 + kv)}$$

Taigi, remdamiesi žinomomis anilino ir HCl pradžios koncentracijomis ir nustatę padalinimo koeficijentą k, mes galėsime apskaityti hidrolitinę konstantą K. Jeigu mes iš pradžios paimsime ekvivalentingus HCl ir anilino santykius (HCl 1000 cm.³ vandens ir anilino v cm.³ benzolo), tai $c_1 = c_2$ ir $K = \frac{c^2}{c_2 - c}$, iš kur mes ir surasime c, t. y. laisvos bazės koncentraciją vandens sluoksnyje pusiausviroje. Iš čia išplaukia hidrolizės laipsnis $\frac{c}{c_2}$, nes tai yra laisvos bazės santykis su visa druskos pavidalu paimta baze.

Sekančios lentelės paduoda hidrolizės didumą įvairioms druskoms 0,1N koncentracijos, 25°C temperatūra.

Silpnos bazės, stipri rūkštis HCl	Hidrolizės laipsnis
Glicinas $NH_2 . CH_2COOH$	19%
Asparaginas $CHNH_2 . CONH_2$ . . .	25%
CH_2COOH	
Acetoximas $CH_3 . C : NOH$	36%
Urea (šlapumo medžiaga) $CO(NH_2)_2$.	90%
Acetamidas $CH_3CO . NH_2$	98%

Silpnos rūkštys, stipri bazė KOH.

HCN	1,2%	C_6H_5OH	3,05%
CH_3COOH . . .	0,008%	pC_6H_4ClOH	1,62%
H_2CO_3	3,17%	$pC_6H_4NO_2(OH)$ . . .	0,16%

Metalų chloridai.

$ZnCl_2$	0,1% (temperat. 100°)
$PbCl_2$	0,2% „ „
$BeCl_2$	1,8% „ „
$AlCl_3$	6,1% „ „
$FeCl_3$	10,0% (temperat. 40° C.)

Pasinaudosime vienu iš šitų davinių, būtent natrio acetato nustatytu hadrolizės laipsniu 0,008% vandens ionizacijos konstantai K_w apskaityti. Tai yra vienas iš geriausių metodų vandens ionizacijos konstantai surasti (Schieldo metodas).

Hidrolizės laipsnis 0,008% reiškia, kad 0,00008 dalis gr. mol. natrio acetato hidrolizuota. Kadangi viršuj duotos lentelės liečia 0,1N tirpalus, tai reiškia, kad decinormaliniame natrio acetato tirpale mes turime $0,000008 = 8 . 10^{-6}$ laisvų gr. mol. CH_3COOH ir tiek pat laisvų molekulių NaOH. Pastarosios molekulės šitame tirpale visiškai disocijuotos. Tai reiškia, kad koncentracija hidroksilo ionų $[OH'] = 8 . 10^{-6}$.

Antra vertus, acto rūkšties ionizacijos konstanta

$$K_a = 1,85 . 10^{-5}.$$

Kadangi mes turime decinormalinį natrio acetato tirpalą, tai, laikydami druską šitos koncentracijos visiškai disocijuota, mes galime priimti $[CH_3 . COO'] = 0,1$. O $[CH_3COOH] = 8 . 10^{-6}$, kaip jau mes matėme.

Taigi $\frac{0,1\,[H^+]}{8\ 10^{-6}} = 1,85 . 10^{-5}$, iš kur seka:

$$[H^+] = \frac{1,85 . 10^{-5} . 8 . 10^{-6}}{0,1} = 14,8 . 10^{-10}.$$

Kadangi $[OH'] = 8 . 10^{-6}$, tai $[H^+]\,[OH'] = K = 14,8 . 10^{-10} . 8 . 10^{-6} = 1,18 . 10^{-14}$. Įvairiais metodais gautas vidutinis vandens diocijacijos konstantos dydis yra $1,005 . 10^{-14}$, kaip jau anksčiau paduota.

Sekanti lentelė rodo, kaip pareina šita vandens ionizacijos konstanta nuo temperatūros:

$t = O^0$	10^0	18^0	25^0
$K_w = 0{,}116 . 10^{-14}$	$0{,}281 . 10^{-14}$	$0{,}59 . 10^{-14}$	$1{,}04 . 10^{-14}$
$t = 50^0$	100^0		
$K_w = 5{,}66 . 10^{-14}$	$58{,}2 . 10^{-14}$.		

Kai kurių metalų hidroksidai gali funkcionuoti kaip silpnos bazės ir kaip silpnos rūkštys. Pavyzdžiui, $Al(OH)_3$ elekrolitiškai gali disocijuoti taip:

$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al''' + 3OH'$ (bazė) arba

$Al(OH)_3 \rightleftarrows [AlO_3]''' + 3H^{\cdot}$. Taip pat veikia geležies, chromo, nikelio, kobalto, cinko ir kitų hidroksidai. Vadinasi, tokie hidroksidai reaguoja su rūkštmi ir duoda tų metalų druskas. Bet jie reaguoja ir su šarmais ir duoda šarminių metalų druskas: aliuminatus, feratus, cinkatus ir tt. Šitie junginiai tapo pavadinti amfoteriniais elektrolitais (amfoteris graikų kalba reiškia dviveidis).

Ypatingai daug tokių junginių yra organinių junginių tarpe ir į juos atkreipta dėmesio sąryšy su tuo faktu, kad visos aminų rūkštys apsilenkia su Ostwaldo praskiedimo dėsniu. Škotijos fiziko-chemikas Walker'is užsiėmė šituo klausimu ir parodė, kad apsilenkimo priežastis glūdi šitų elektrolitų amfoteriniame charakteryje. Mes čia trumpai pakartosime Walkerio amfoterinių elektrolitų teoriją.

Jeigu mes turim paprastos rūkšties tirpalą vandeny $HA + H_2O$, tai mes ten turim tokius ionus: $H^{\cdot}$, A', HO' ir HA nedisoc.

a c b u

Apačioje parodytos šitų individuumų koncentracijos. Taigi toksai tirpalas turi patenkinti sekančius reikalavimus:

$$[H^{\cdot}][HO'] = ab = K_w; [H^{\cdot}][A'] = ac = k_a\, u; a = b + c.$$

(tai yra elektriško neutralumo sąlyga, kuri reikalauja, kad visų teigiamų įlydžių suma būtų lygi visų neigiamų įlydžių sumai).

Iš šitų lygčių seka: $ab + ac = a(b + c) = a^2 = K_w + k_a\, u$ ir kadangi K_w labai mažas sulyginti su $k_a u$, tai $a^2 = k_a u$. Tai ir yra Ostwaldo praskiedimo dėsnis, kurį turi patenkinti kiekviena silpna rūkštis.

Bet, pavyzdžiui, glikolinė rūkštis $NH_2 . CH_2 . COOH$, kaip ir visos kitos aminų rūkštys apsilenkia su Ostwaldo dėsniu taip, kad jos tarytum būtų stiprios rūkštys. Šitai anomalijai

išaiškinti Walkeris skaitosi su tautomerine atmaina, kuri yra charakteringa šitoms rūkštims:

$NH_2 . CH_2 . COOH \rightleftarrows \underline{NH_3 . CH_2 . COO}$ (vadinama išvidinė druska, išvidinės neutralizacijos vaisius).

Tokios tautomerizacijos mechanizmą Walkeris įsivaizduoja kaipo vandens molekulės prisijungimą, o paskui kaipo jos atskilimą:

$$NH_2 . CH_2 . COOH + H_2O \rightarrow OH . NH_3 . CH_2COOH \rightarrow NH_3 . CH_2 . COO + H_2O.$$

Apie dviejų glikolinės rūkšties molekulių susijungimą sudaryti vadinamai išorinei druskai negali būti kalbos, nes tokia išorinė druska turėtų dvigubą molekulinį svorį, tuo tarpu kai glikolinės druskos molekulinis svoris tirpaluose yra normalus.

Taigi tirpale glikolinė rūkštis $NH_2 . CH_2 . COOH$ yra pusiausviroje su išvidine druska $\underline{NH_3 . CH_2 . COO}$, su glikolinės rūkšties hidratacijos produktu $OH . NH_3 . CH_2 . COOH$ (šitą hidratacijos produktą galima bendrai išreikšti tokia formule: $OH . X . H$) ir su ionais, kurie yra vaisius elektrolitinės disocijacijos hidratacijos produkto $OH . X . H$ ir vandens.

Šitas hidratacijos produktas yra amfoterinis elektrolitas, vadinasi, disocijuoja dvejopai:

1) $OH . X . H \rightleftarrows XH^{\cdot} + OH'$ ir 2) $OH . X . H \rightleftarrows XOH' + H^{\cdot}$.

Be to, mes čia turmie dar tokią ionų reakciją:

3) $XH^{\cdot} + XOH' \rightleftarrows 2X + H_2O$.

Taigi, priimdami dėmesin ir vandens elektrolitinės disocijacijos produktus, mes tokio hidratacijos produkto tirpale turime sekančius ionus ir medžiagas:

$H^{\cdot}$	OH'	XOH'	$XH^{\cdot}$	$HXOH$	X
a	b	c	d	e	f

Apatiniai ženklai reiškia čia nurodytų ionų ir medžiagų koncentracijas tirpale. Kad tarp visų šitų individuumų būtų pusiausvira tirpale, turi būti patenkintos sekančios lygtys:

1) $ab = K_w$ (vandens ionizacijos konstanta);

2) $bd = k_b e$ (k_b reiškia silpnos bazės disoc. konstantą);

3) $ac = k_a e$ (k_a reiškia silpnos rūkšties disoc. konstantą);

4) $cd = Qf^2$ (3 reakcijos pusiausviros lygtis, Q pusiausviros konstanta);

5) $a + d = b + c$ (elektriško neutralumo sąlyga: teigiamų įlydžių suma lygi neigiamų įlydžių sumai).

Padauginę 1 ir 4 lygtį ir *2* ir *3* lygtį, gausime: $abcd = K_w . Q \; f^2 = k_a k_b e^2$.

Iš čia seka: $\frac{e}{f} = \sqrt{\frac{K_w Q}{k_a k_b}} = \text{constant}$. Bet $\frac{e}{f} = \frac{[HXOH]}{[X]}$

Taigi išeina, kad santykis tarp hidratacijos produkto medžiagos X ir nehidrotuotos medžiagos X tirpale yra pastovus dydis bet kuriai tirpalo koncentracijai. Vadinasi, tasai santykis visiškai nepareina nuo praskiedimo.

Iš $\frac{e}{f} = \text{constant}$. seka: $\frac{e+f}{e} = \text{constant}$. bet kuriems praskiedimams.

Priimsime $e + f = u$ ir atatinkamai perrašysime viršuj duotas 5 lygtis:

1) $ab = K_w$;
2) $bd = k_b e = k_b [\text{constant}. (e+f)] = K_b u$;
3) $ac = K_a u = k_a e = k_a [\text{constant}. (e + f)]$;
4) $cd = Qf^2$;
5) $a + d = b + c$.

Kombinuodami 5, *2* ir *3* lygtis, gausime:

$a + K_b \frac{u}{b} = b + K_a \frac{u}{a}$, arba $a^2 + K_b \frac{au}{b} = ab + K_a u$, arba imant domėn, kad $ab = K_w$ ir $b = \frac{K_w}{a}$, gauname $a^2 + K_b \frac{au \,.\, a}{K_w} = K_w + K_a u$,

arba $a^2 \left(1 + \frac{K_b}{K_w} u\right) = K_w + K_a u$, arba $a^2 = \frac{K_w + K_a u}{1 + \frac{K_b}{K_w} u}$.

Paprastoms silpnoms rūkštims paskutinė lygtis atrodo taip: $a^2 = K_a u$ (Ostwaldo praskiedimo dėsnis). Taigi mes čia matome skirtumą tarp paprastų silpnų rūkščių ir tokių rūkščių, kurios funkcionuoja kaipo amfoteriniai elektrolitai. Tai reiškia, kad paprastoms rūkštims $\frac{K_b}{K_w} u$ yra labai mažas sulyginti su vienetu ir K_w labai mažas sulyginti su $K_a u$. Amfoteriniams gi elektrolitams šitie dydžiai jokiu būdu negali būti ignoruojami.

Panagrinėsime dabar specialų atsitikimą, kada amfoteriniam elektrolitui $K_a = K_b$. Tokiomis sąlygomis iš viršuj duotų 2 ir 3 lygčių seka: $ac = bd$ arba $\frac{a}{d} = \frac{b}{c}$, arba $\frac{d}{a} = \frac{c}{b}$, arba $\frac{a+d}{a} = \frac{b+c}{b}$, arba $a = b$ ir $c = d$, nes, einant 5 lygtimi, $a + d = b + c$. Taigi amfoterinio elektrolito pusiausvirai galioja tokie santykiai: $[H^{\cdot}] = [OH']$ ir $[XOH'] = [XH^{\cdot}]$. Tai reiškia, kad amfoterinio elektrolito, kaip, sakysime, glikolinė rūkštis, tirpalas yra chemiškai neutralus visokioms koncentracijoms.

Grįždami vėl prie viršuj duotų 5 lygčių turime: iš 3 lygties $c = \frac{K_a u}{a}$, iš 2 lygties $d = \frac{K_b u}{b} = \frac{K_a au}{K_w}$, nes $ab = K_w$. Taigi $c + d = \frac{K_a u}{a} + \frac{K_b au}{K_w} = \frac{K_a u}{a} + \frac{K_a au}{K_w}$, nes čia mes nagrinėjame tokį amfoterinį elektrolitą, kuriam galioja $K_a = K_b$. Tokiu būdu mes pagaliau gauname:

$$c + d = K_a\left[\frac{u}{a} + \frac{au}{K_w}\right] \text{ arba } \frac{c+d}{u} = K_a\left[\frac{1}{a} + \frac{a}{K_w}\right].$$

a čionai reiškia vandenilio ionų koncentraciją, kuri, kaip jau mes matėme, visokiems praskiedimams patenkina sąlygą $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$. Vadinasi, vandenilio ionų koncentracija čia yra pastovus dydis visokiems praskiedimams ir todėl $\frac{c+d}{u}$ = constant. visokiems praskiedimams. Tai reiškia, kad kationų $[XH^{\cdot}]$ ir anionų $[XOH']$ koncentracijų suma, kada elektrolitas disocijuoja tuo pačiu laiku kaipo bazė ir kaipo rūkštis, padalinta į sumą koncentracijų hidratacijos produkto (e) ir nehidruotos medžiagos (f) yra pastovus dydis bet kurioms tirpalo koncentracijoms. Bet tai yra amfoterinio elektrolito disocijacijos laipsnis. Taigi išeina, kad tokio elektrolito disocijacijos laipsnis visiškai nepareina nuo praskiedimo, vadinasi, yra pastovus dydis ir dažnai itin didelis. Pavyzdžiui, paėmę medžiagą, kurios disocijacijos konstantos $K_a = K_b = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ (temperat. 25°C.), mes galime apskaityti, kad tokia medžiaga yra disocijuota iki 52% esant visokiems praskiedimams. Kadangi disocijacijos konstantos acto rūkšties ir amonio àidroksido yra apie 10^{-5}, tai

mūsų paimta medžiaga yra 100 sykių silpnesnė rūkštis kaip acto rūkštis ir 100 sykių silpnesnė bazė, kaip amonio hidroksidas, nepaisant to, kad mūsų paimta medžiaga veikia kaip gan stiprus elektrolitas ir todėl apsilenkia su Ostwaldo praskiedimo dėsniu. Dalykas tas, kad mes tokios medžiagos tirpale turime ne tik kationus $H^{\cdot}$, bet ir kationus $HX^{\cdot}$, kurių greitumas nevienodas ir, be to, kationų $HX^{\cdot}$ koncentracija nėra per menka, kaip rodo sekanti lentelė:

litrai v	64	128	256	512	1024
$\frac{HX^{\cdot}}{H^{\cdot}}$	1,63	0,81	0,40	0,20	0.10

Šitoje lentelėje duotas koncentracijų santykis kationų amfoterinio kūno, būtent, ortoamino benzojinės rūkšties, kuriai $K_a = 1{,}04 . 10^{-5}$ ir $K_b = 1{,}34 . 10^{-12}$. Šita lentelė paimta iš Walkerio darbų. Taigi savo darbais Walkeris įrodė elektrolitinės disocijacijos teorijos tinkamumą išaiškinti amfoterinių kūnų apsilenkimui su Ostwaldo dėsniu ir parodyti, kad tinkamai nustatant esamus tirpale ionus, galima tokiems tirpalams iš anksto nustatyti disocijacijos laipsnis ir parodyti, kad, remiantis šituo disocijacijos laipsniu, apskaitytas tokių tirpalų molekulinis laidumas gerai sudera su išmatuotu laidumu.

Viršuj mes nurodėme kai kuriuos neorganinius amfoterinius elektrolitus. Šita prasme ir vandenį reikia laikyti amfoteriniu elektrolitu, nes vanduo duoda ionus $H^{\cdot}$ ir OH', kaip ir kiti amfoteriniai elektrolitai.

Iš viso to, kas anksčiau pasakyta, seka, kad chemiškam tirpalo neutralumui galioja sąlyga: $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$. Taigi pridedant labai mažus rūkšties ar šarmo kiekius prie vandens, bus žymus vandenilio ir hidroksilo ionų koncentracijų pasikeitimas. Tas pat reikia pasakyti ir apie neutralių druskų, stiprių bazių ir stiprių rūkščių sudarytus tirpalus. Taigi ir tokiems tirpalams galioja lygtis: $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$.

Bet, paėmę silpnos rūkšties ir tos rūkšties druskos tirpalą, sakysime, paėmę acto rūkšties ir natrio acetato tirpalą, mes lengvai galime įsitikinti, kad toksai tirpalas ne taip yra jautrus, kaip tyras vanduo, pridedant rūkšties arba šarmo. Tas pat reikia pasakyti apie silpnos bazės ir tos bazės druskos tirpalą. Tokiais atvejais kalbama apie rūkštumo arba šarmingumo „rezervą“.

Paimsime silpnos rūkšties HA ir tos rūkšties druskos BA tirpalą ir prie jo pridėsime nedidelį stiprios rūkšties HCl kiekį. Mes tokiu būdu sumažinsime elektrolitinę silpnos rūkšties $HA \rightleftarrows H^{\cdot} + A'$ disociaciją ir druskos BA hidrolizę

$$H_2O + A' \rightleftarrows HA + OH'.$$

Taigi ir elektrolitinės disociacijos ir hidrolizės sumažinimas ves tiek prie nedisocijuotos rūkšties HA, tiek ir prie tos rūkšties aniono A' koncentracijos padidėjimo. Kad toksai silpnos rūkšties ir jos druskos mišinys būtų vienodai efektingas ir sumažinimui $H^{\cdot}$ ionų koncentracijos, pridedant truputį stiprios rūkšties, ir sumažinimui OH' ionų koncentracijos, pridedant truputį stipraus šarmo, turi būti išpildyta sekanti sąlyga: $[HA] = [A']$. Tatai seka iš viršuj duotų dviejų lygčių. Bet tai reiškia, kad $[HA] = \gamma S$. Čia S reiškia pridėtos druskos koncenntraciją ir γ — tos druskos disocijacijos laipsnį. Vadinasi, γS bus anionų A' koncentracija, o ta koncentracija turi būti lygi nedisocijuotos rūkšties HA koncentracijai.

Silpnos rūkšties HA ionizacijai galioja lygtis:

$$K_a = \frac{[H^{\cdot}]\,[A']}{[HA]}, \text{ arba } [H^{\cdot}] = \frac{[HA]}{[A']} \cdot K_a, \text{ arba } [H^{\cdot}] = K_a,$$

nes $[HA] = [A']$. Taigi išeina, kad toksai silpnos rūkšties ir jos druskos tirpalas bus vienodai efektingas pašalinti vandenilio ionams ir hidroksilo ionams, kuriame vandenilio ionų koncentracija yra lygi silpnos rūkšties disocijacijos konstantai. Pavyzdžiui, acto rūkšties disocijacijos konstanta yra apie 10^{-5}. Taigi, sudarę mišinį iš acto rūkšties ir natrio acetato tokioje proporcijoje, kad $[HA] = [A']$, mes kaip tik gausime tokį tirpalą, kuriame vandenilio ionų koncentracija bus apie 10^{-5}.

Remdamiesi viršuj išdėstytais sumetimais, mes galime išspręsti tokį uždavinį: paruošti neutralų tirpalą

$$([H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7})$$

to paties šarminio ir rūkštaus rezervo.

Reikėtų tam tikslui pavartoti silpną rūkštį su ionizacijos konstanta 10^{-7}. Bet, nėsant tokios rūkšties, galima pavartoti ir kitą rūkštį, artimiausią, bet didesnės ionizacijos konstantos taip, kad $K_a = n[H^{\cdot}]$ ir kad n skaičius būtų nedidesnis kaip 2. Tad, remdamiesi viršuj duotomis lygtimis, mes gausime tokį

santykį: $\frac{[S]}{[HA]} = \frac{n}{\gamma}$. Šitam tikslui tinka dvi ortofosforo rūkšties druskos: NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4. Pirmoji iš šitų druskų funkcionuoja kaip silpna rūkštis, o antroji — kaip silpna bazė. Tai matyti iš ortofosforo rūkšties disocijacijos konstantų, atskeliant iš eilės 1, 2 ir 3 vandenilį:

$$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[H_2PO'_4]}{[H_3PO_4]} = 1.10^{-2} \text{ (stipri rūkštis)}$$

$$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[HPO''_4]}{[H_2PO'_4]} = 2{,}1.10^{-7} \text{ (silpna rūkštis)}$$

$$\frac{[H^{\cdot}][PO'''_4]}{[HPO''_4]} = 5{,}6.10^{-13} \text{ (labai silpna rūkštis).}$$

Taigi pirmutinį vandenilį ortofosforo rūkštis atskelia kaipo stipri rūkštis. Bet tos rūkšties druska NaH_2PO_4 funkcionuoja kaipo silpna bazė su ionizacijos konstanta $2{,}1 . 10^{-7}$. Taigi šita druska tinka mūsų tikslui.

Kadangi trečiojo vandenilio ionizacija yra be galo maža, tai $[S] = C_{Na_2HPO_4}$ ir $[HA] = [H_2PO'_4] = \gamma_1 C_{NaH_2PO_4}$. Čia $C_{NaH_2PO_4}$ yra druskos NaH_2PO_4 koncentracija ir γ_1 tos druskos disocijacijos laipsnis. Imdami tai galvon ir lygtį

$$\frac{[S]}{[HA]} = \frac{n}{\gamma}, \text{ mes gausime } \frac{C_{Na_2HPO_4}}{C_{NaH_2PO_4}} = \frac{n\gamma_1}{\gamma}.$$

Kadangi abiejų druskų disocijacijos laipsniai čia beveik tie patys, tai, priimdami $\gamma_1 = \gamma$, mes turėsime:

$$\frac{C_{Na_2HPO_4}}{C_{NaH_2PO_4}} = n = 2.$$

Taigi paėmę tirpalą, kuriame druskos Na_2HPO_4 dusyk daugiau kaip druskos NaH_2PO_4, mes turėsime visiškai neutralų tirpalą ir tuo pačiu laiku to paties šarminio ir rūkštaus rezervo. Savaime suprantama, kad šito rezervo didumas pareina nuo kiekių tų medžiagų, kurios sudaro tirpalą. Pavyzdžiui, Washburn'as sako, kad viršuj nurodyto mišinio pagalba galima paruošti visiškai neutralų tirpalą. Bet į tą tirpalą reikės pridėti 0,5 ekvivalento HCl, skaitant litrui, kad pasireikštų rūkšti reakcija su Kongo dažais. Taip pat į tą tirpalą reikės įdėti 0,5 ekvivalentų NaOH, kad pasireikštų šarminė reakcija su fenolftaleinu. Tuo tarpu turint destiliuotą vandenį ir įdėjus į jį tik $5 . 10^{-5}$ ekvivalentų, skaitant litrui, šarmo arba rūkš-

ties, tuojau pasireikš šarminė arba rūkšti reakcija ir atatinkamai pasikeis indikatoriaus spalva.

Iš viršuj duotos hidrolizės teorijos seka, kad galima apskaityti disocijacijos konstantas tokių silpnų rūkščių ir bazių, kurių šitas dydis negalima nustatyti laidumo matavimais. Bet toksai ionizacijos konstantos apskaitymas, remiantis hidrolizės konstanta, galimas tik tada, kada, susidarant druskai, neturi vietos intramolekulinis persigrupavimas (tautomerizacija). Tokia tautomerizacija pasireiškia kai kuriais atvejais, pavyzdžiui, su kai kuriais dažais, su vadinamais indikatoriais ir panašiai. Taigi tokiais atvejais druskos konstitucija yra visiškai kitokia nekaip atatinkamos rūkšties konstitucija. Su panašiomis konstitucijos atmainomis yra surištos kai kurios charakteringos anomalijos. Pavyzdžiui, Hantzsch'as konstatavo, kad kai kurių silpnų rūkščių druskos pasižymi labai mažu hidrolizės laipsniu, tuo tarpu kai aplamai silpnų rūkščių druskos yra itin žymiai hidrolizuotos. Taip elgiasi dinitroetanas, kuris rodo neutralią reakciją ir tuo pačiu laiku duoda natrio druską irgi neutralios reakcijos. Bet natrio druskos susidarymas verste verčia priimti dvi dinitroetano formas: neutralią ir rūkščią (dvi tautomerines formas). Antra vertus, tokia druska turėtų būti žymiai hidrolizuota. Bet iš tikrųjų to nėra. Šitų prieštaravimų pašalinimui Hantzsch'as priėmė dinitroetano buvimą dviejose formose: pseudorūkšties formoje ir tikros rūkšties formoje. Kadangi perėjimas iš pseudoformos į tikrą formą nėra be galo greitas, tai tokių rūkščių neutralizacijos procesas dažnai būna itin lėtas. Šitas dinitroetano tautomerizacijos ir neutralizacijos reakcijas Hantzsch'as išreiškia tokiomis lygtimis: $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2 \rightleftarrows$

$$CH_3 \cdot C(NO_2)=NOOH + NaOH \longrightarrow = CH_3C(NO_2)=NOONa + H_2O .$$

Panašiai dinitroetanui elgiasi ir nitroparafinai, nitroacetonas, alkilnitrolinės rūkštys, oksitiazolai, cianoacto rūkšties amidai, nitrozaminai, oksiazo junginiai, pirazolonai, oksimai, oksamido ketonai ir nitrofenolai. Jie visi yra pseudorūkštys, arba pseudobazės. Visi tokie pseudokūnai charakterizuojasi šiais ypatumais: 1) dažnai lėtas neutralizacijos procesas;

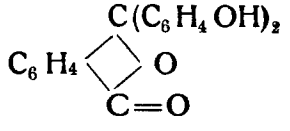
2) nenormaliai mažas hidrolizės laipsnis; 3) amoniako druskų stoka tokiuose tirpintuvuose, kurie nepasižymi disocijacijos galia; 4) pačios pseudorūkštys, arba pseudobazės, bespalvės, bet jų druskos nudažytos; 5) nenormaliai didelis temperatūrinis druskų laidumo koeficijentas; 6) nenormalus tų druskų tirpalų laidumas vandens alkoholio mišiniuose arba alkoholy ta prasme, kad tokių kūnų, ištirpintų, sakysime, alkoholy, laidumas yra sumažintas žymiai daugiau, nekaip tirpinant alkoholy tikrųjų rūkščių arba bazių, druskas.

Reikia tačiau pasakyti, kad čia trumpai išdėstyta Hantzsch'o tautomerizacijos teorija toli gražu neišaiškina visų pseudokūnų ypatybių. Juk ir tikros rūkšties arba tikros bazės formoje pseudokūnas yra silpna rūkštis arba silpna bazė ir, vadinasi, jų sudarytos druskos turėtų būti žymiai hidrolizuotos. Tuo tarpu jų hidrolizės laipsnis yra labai žemas.

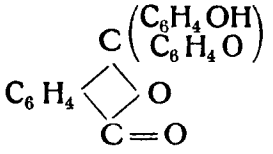
Užbaigsime šitą paragrafą trumpu atpasakojimu indikatorių teorijos. Indikatoriais vadinasi medžiagos, kurios griežtai keičia savo spalvą, kada pasiekiama visiška neutralizacija, neutralizuojant rūkštį šarmu arba atvirkščiai. Taigi čia spalvos pasikeitimas yra proceso galo pažymys. Kalbamu atveju indikatoriais vartojami arba silpnos rūkštys arba silpnos bazės, kurios reiškia didelį panašumą ką tik aprašytiems pseudokūnams ir dažnai elgiasi kaip amfoteriniai elektrolitai. Mes čia kalbėsime tik apie tokius indikatorius, kurie vartojami neutralizacijos reakcijoms, neliesdami įvairių mežiagų, kurių spalvos pasikeitimas nurodo ir kitokių chemijos reakcijų galą.

Iš indikatorių, vartojamų neutralizacijos taškui nustatyti, paminėsime čia du: fenolftaleiną ir metiloranžą. Pirmasai yra silpna rūkštis, o antrasai silpna bazė.

Fenolftaleinas formulės:



kaipo silpna rūkštis yra labai mažai disocijuotas ir bespalvis. Kaipo indikatorius vartojama šitos rūkšties natrio druską, kuri, kaip ir visos druskos, yra pakankamai disocijuota. Tos druskos anionas



yra raudonos spalvos. Taigi pridėjus vieną kitą šito indikatoriaus tirpalo lašą alkoholy prie bet kurios rūkšties tirpalo, rūkšties vandenilio ionai jungsis su raudonu anionu ir sudarys nedisocijuotą fenolftaleiną. Taigi rūkšties tirpalas, pridėjus vieną kitą fenolftaleino lašą, pasiliks bespalvis. Pridėdami dabar į šitą tirpalą šarmo, mes čia turėsime to šarmo pasidalinimą tarp dviejų rūkščių (tarp ištirpintos vandeny ir pridėto fenolftaleino). Bet kadangi paimta rūkštis yra stipresnė nekaip fenolftaleinas, be to, ir tos rūkšties žymiai daugiau nekaip fenolftaleino, tai iš pradžių visas šarmas bus pagautas rūkšties. Bet kada tokiu būdu visa rūkštis bus neutralizuota, tai mažiausias šarmo perteklius, mažiausias šarmo lašelis sudarys pusėtinai disocijuotą fenolftaleino natrio druską ir tuojau pasirodys raudona fenolftaleino aniono spalva.

Kitas indikatorius, metiloranžas, kaip jau pasakyta, yra silpna bazė (t. y. organiniai dažai), azobenzolo derivatas. Metiloranžo formulė tokia:

$$(CH_3)_2\ N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.SO_3H.$$

Šarminiame tirpale šitie dažai nedisocijuoti ir yra geltonos spalvos. Rūkščiame tirpale jie disocijuoti ir yra raudonos spalvos, sakysime tirpale HCl, mes turime druską:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4N_2\ .\ HCl\ C_6H_4.HSO_3,$$

kuri yra pusėtinai disocijuota ir duoda ionus:

$$Cl^-\text{ ir }[(CH_3)_2\ N.C_6H_4.N.NH.C_6H_4.HSO_3]^+.$$

Taigi šitas komplikuotas kationas yra raudonos spalvos.

Jeigu mes į šarmo tirpalą įlašysime vieną kitą ištirpinto alkoholy metiloranžo lašą, tai visą tirpalą silpnai nudažysime gelsvai ir turėsime metioranžą tirpale nedisocijuotos bazės pavidalu. Pildami dabar į šitą tirpalą rūkšties mes turėsime tos rūkšties pasidalinimą tarp dviejų bazių. Kadangi metiloranžo kiekis, sulyginti su antrąja baze, yra labai mažas, tai ta antroji bazė ims visą rūkštį, kol ji bus neutralizuota. Kada tas įvyks, tai mažiausias rūkšties perteklius,

vienas kitas lašas, sudarys druską su metiloranžu ir tuojau pasirodys raudona tos druskos kationo spalva, nes druska yra pusėtinai disocijuota.

Kadangi fenolftaleinas yra silpna rūkštis, tai jis yra geras indiktorius silpnoms rūkštims. Bet, norint išvengti perdidelės hidrolizės, reikia tas silpnas rūkštis titruoti stipriais šarmais, nes, kaip jau mes anksčiau matėme, druskos, sudarytos silpnos rūkšties ir silpnos bazės, yra daug smarkiau hidrolizuotos negu druskos, sudarytos silpnos rūkšties ir stiprios bazės. Hidrolizės reikia išvengti todėl (arba ją kiek galima sumažinti), kad galėtų pasireikšti indikatoriaus maximum jautrumas.

Einant tais pačiais sumetimais, metiloranžas, kaipo indikatorius, vartojamas titruojant įvairias bazes stipriomis rūkštimis arba titruojant stiprias rūkštis stipriomis bazėmis.

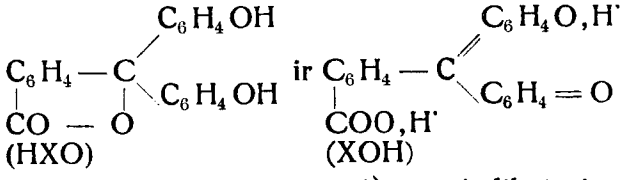
Aplamai titravimui galima duoti tokius nurodymus dėl indikatorių:

1) titruojant stiprią rūkštį stipria baze tinka bet kuris indikatorius;
2) titruojant stiprią rūkštį silpna baze tinka bet kuris indiktatorius, kuris pats yra stipri rūkštis, kaip, pav., nitrofenolas, arba indikatorius gali būti ir silpna bazė, kaip, pav., metiloranžas;
3) titruojant silpnas rūkštis stipriomis bazėmis, indikatorius turi būti silpna rūkštis, kaip, pav., fenolftaleinas arba lakmus;
4) reikia vengti titruoti silpnas rūkštis silpnomis bazėmis.

Čia išdėstytoji indikatorių teorija priklauso Ostwaldui. Ji reikalinga yra papildymo, nes čia išdėstytoje formoje ta teorija dažnai gali duoti klaidingų išvadų. Kaip jau anksčiau pasakyta, indikatoriai reiškia panašumo amfoteriniams kūnams ir pseudokūnams, kitaip sakant, indikatorius silpna rūkštis gali būti dviejose tautomerinėse formose ir todėl tirpale mes turim tokias indikatoriaus atmainas: $HXO \rightleftarrows XOH \rightleftarrows XO' + H'$. Forma HXO gali būti dažyta arba bespalvė. Šita forma ne elektrolitas, bet ji pereina į formą XOH, kuris yra elektrolitas. Kadangi XOH ir XO′ struktūra yra ta pati, tai ir spalva XO′ iono ir formos XOH yra ta pati. Reikia dar turėti galvoje, kad ionizacijos reakcija yra mirksnio reakcija, tuo tarpu kai

perėjimas iš vienos tautomerinės formos į kitą yra sulyginti lėta reakcija. Aplamai, juo bus didesnis perėjimo vienos tautomerinės formos į antrą greitumas, juo bus didesnis indikatoriaus jautrumas.

Dažnai vartojami indiktoriais lakmus ir fenolftaleinas duoda tokias dvi tautomerines formas. Pavyzdžiui, fenolftaleinas duoda tokias formas:



(HXO) (XOH)

Titravimo jautrumas pareina: 1) nuo indikatoriaus spalvų kontrasto rūkščiame ir šarminiame tirpale; 2) nuo santykio $\frac{[HXO]}{[HOX]}$, kuris turi būti mažas.

Indikatorius reiškia neturalią spalvą tada, kada vandenilio ionų koncentracija tirpale yra tokio didumo, kad viso paimto indikatoriaus pusė yra ne elektrolito formoje (viena spalva) ir pusė elektrolito formoje (antra spalva).

Taikydami tautomerizacijai ir ionizacijai

$$HOX \rightleftarrows XOH \rightleftarrows XO' + H'$$

veikiančiųjų masių dėsnį gausime: $\frac{C_{H'} \cdot C_{XO'}}{C_{XOH}} = K$, arba, imdami galvon $K' = \frac{C_{XOH}}{C_{HOX}}$ gausime: $K_a = \frac{C_{H'} \cdot C_{XO'}}{C_{HOX}}$. Tai yra indikatoriaus, kaipo silpnos rūkšties, ionizacijos konstanta.

Pridėdami rūkšties, mes varysime viršuj parašytas reakcijas iš dešinės į kairę pusę, o pridėdami šarmo — priešingai. Šituo antruoju atveju indikatorius parodys šarminę savo spalvą (t. y. aniono spalvą), o pirmuoju atveju jis rodys rūkščią spalvą (t. y. nedisocijuoto elektrolito spalvą), jeigu paimtas indikatorius bus silpna rūkštis.

Iš viršuj duotos ionizacijos konstantos seka: $C_{H'} = K_a \cdot \frac{C_{HOX}}{C_{XO'}}$. Jeigu indikatoriaus x dalis yra neelektrolito formoje, tai 1—x yra elektrolito formoje ir tada $\frac{C_{HOX}}{C_{OX'}} = \frac{x}{1-x}$ ir $C_{H'} = K_a \cdot \frac{x}{1-x}$. Neutrali indikatoriaus reakcija bus tada, kada $x = 0{,}5$ ir $1-x = 0{,}5$. Bet tada $C_{H'} = K_a$. Vadinasi, neutrali indika-

toriaus reakcija pasirodys tokiame tirpale, kuriame vandenilio ionų koncentracija yra lygi to indikatoriaus, kaipo silpnos rūkšties, ionizacijos konstantai K_a.

Bet tokie indikatoriai, kurie tik vienoje formoje, sakysime, elektrolito formoje, yra nudažyti, o kitoje, neelektrolito, formoje, yra bespalviai, keičia spalvą tada, kada $x = 0{,}1$ ir $1-x = 0{,}9$. Prie tokių indikatorių priklauso ir fenolftaleinas, kurio, kaipo silpnos rūkšties, ionizacijos konstanta $K_a = 10^{-10}$. Taigi fenolftaleinui vandenilio ionų koncentracija, prie kurios tasai indikatorius keičia savo spalvą, bus $C_{H\cdot} = 10^{-10} \cdot \frac{1-0{,}1}{0{,}1} = 9 \cdot 10^{-10}$ arba apskritai 10^{-9}.

Jeigu mes titruojame tokią silpną rūkštį, kaip acto rūkštis, stipriu šarmu, kaip NaOH, vartodami fenolftaleiną kaipo indikatorių, tai vandenilio ionų koncentracija, pasiekus neutralumą, nebus 10^{-7}, nes natrio acetatas yra iš dalies hidrolizuotas ir ta aplinkybė bus priežastimi hidroksilo ionų pertekliaus todėl, kad, vykstant hidrolizei, susidaro šarmas NaOH, kuris yra visiškai disocijuotas, tuo tarpu, kai acto rūkštis yra silpnai disocijuota. Taigi tokiais atvejais reikia žinoti hidrolizės laipsnį, kurį mes galime apskaityti iš lygties:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}$$

(žiūr. apie hidrolizę druskų, sudarytų silpnomis rūkštimis ir stipriomis bazėmis). Iš šitos lygties gauname: $x = \frac{7 \cdot 10^{-5}}{v}$

Taigi, jeigu mes turime decinormalinį natrio acetato tirpalą, tai $x = 7 \cdot 10^{-6}$. Tai tokia bus NaOH koncentracija ir, vadinasi, koncentracija OH, nes NaOH yra visiškai disocijuotas. Todėl, pasibaigus acto rūkšties neutralizacijai šarmu

$$C_{H\cdot} = \frac{10^{-14}}{7 \cdot 10^{-6}} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$$

Vadinasi, fenolftaleinas tinka kaipo indikatorius titruojant silpnas rūkštis stipriomis bazėmis, nes jis kaip tiktai keičia savo spalvą tokia vandenilio ionų koncentracija, kuri susidaro supylus ekvivalentingus silpnos rūkšties ir stipraus šarmo kiekius.

Iš viršuj išdėstyto seka, kad teisingas indikatoriaus vartojimas bus galimas tik tada, kada žinoma jo ionizacijos konstanta ir

kada kiekvienam indikatoriui nustatytas santykis $\frac{C_{XOH}}{C_{HOX}} = \frac{x}{1-x}$. Bet nustatyti indikatoriaus ionizacijos konstantas laidumo matavimais negalima todėl, kad jie yra labai prasti elektrolitai ir, be to, dar labai blogai tirpsta. Tokiomis sąlygomis belieka tik kiekybiškai kolorimetro pagalba nustatyti spalvos intensingumas, arba gilumas, vartojant tą patį indikatorių įvairių, bet žinomų vandenilio ionų koncentracijų tirpaluose. Kai dėl trupmenos x, tai ji nustatoma surandant, kiek reikia pripilti cm.^{3} žinomos koncentracijos bazės prie indikatoriaus tam tikros koncentracijos tirpalo, kad įvyktų spalvos pasikeitimas.

Aplamai indikatoriai bus pakankamai jautrūs, jeigu jų disocijacijos konstantos bus apie 10^{-7}. Taigi indikatoriai turi būti arba silpnos bazės arba silpnos rūkštys, kaip manė Ostwaldas. Bet aišku, kad perdaug silpnos bazės ir rūkštys netinka kaipo indikatoriai. Pavyzdžiui, indikatorius su ionizacijos konstanta 10^{-11}, einant viršuj išdėstytu, keis savo spalvą, kada vandenilio ionų koncentracija bus tarp 10^{-10} ir 10^{-12}, kitaip sakant, kada hidroksilo ionų koncentracija bus tarp 10^{-4} ir 10^{-2}. Taigi čia spalvos pasikeitimas įvyks tik pridėjus gan žymų kiekį šarmo. Vadinasi, indikatorius bus nejautrus.

Reikia dar skaitytis ir su tuo, kad pasiekta galutina padėtis pareina ir nuo pavartoto indikatoriaus kiekio, ypač kada indikatoriais vartojamos tokios medžiagos, kaip fenolftaleinas, kuris tik elektrolito formoje yra nudažytas. Tokiais atvejais galima padidinti indikatoriaus jautrumas vartojant didesnį jo kiekį. Bet, deja, dauguma indikatorių yra blogai tirpstančios medžiagos.

Sekanti lentelė duoda vandenilio ionų koncentracijas, prie kurių turi vietos spalvos pasikeitimas įvairių vartojamų indikatorių (t. y. pasiektos neutralės padėties vandenilio ionų koncentracijos), atliekant titravimą paprastu būdu:

Metiloorandžas	$10^{-4,5} - 10^{-5,5}$
Metilo rauda	$10^{-5,7} - 10^{-6,4}$
Lakmus	$10^{-6,5} - 10^{-7,5}$
Fenolftaleinas	$10^{-8,2} - 10^{-9}$
Timolftaleinas	$10^{-10,5} - 10^{-11,5}$.

6 §.

Homogeninė pusiausvira kietose sistemose.

Kietų tirpalų savybės. Kamparo ir borneolo homogeniniai mišiniai. Molekulių didumas kietuose tirpaluose.

Žinoma ne maža atsitikimų, kada dvi medžiagos sudaro kietus homogeninius mišinius, arba tirpalus, įvairiomis proporcijomis. Taigi kai tik buvo nustatyta, kuriuo būdu atsiliepia į tirpintuvo garų spaudimą, į jo stingimo tašką ir į kitas jo savybes pašalinės medžiagos pridėjimas, tuojau pradėta ieškoti panašių santykių kietoms homogeninėms sistemoms. Iš anksto galima buvo laukti, kad amorfiškiems kietiems tirpalams, kaip, pav., stiklai, kurie yra homogeniški įvairių silikatų mišiniai, veiks tie patys garų spaudimo ir stingimo temperatūros depresijos dėsniai, kurie veikia skystoms homogeninėms sistemoms, nes amorfiški kieti mišiniai yra ne kas kita, kaip peršaldyti ir labai didelio klampumo skysčiai. Bet kadangi tai yra peršaldytos sistemos, tai jos yra nepastovios ir todėl ilgainiui jos pereina iš amorfiškos būklės į kristališką būklę, arba tikrai kietą būklę, nors toks perėjimas ir vyksta čia labai pamaži. Pavyzdys: žinoma stiklų devitrifikacija. Visas tarp tokių amorfiškų, arba peršaldytų, sistemų ir tikrų skystų sistemų skirtumas yra tas, kad pirmosioms sistemoms dėl jų labai didelio klampumo pusiausvirai pasiekti reikalingas yra labai ilgas laikas, tuo tarpu kai pastarosiose sistemose pusiausviros būklė nusistato labai greitai. Bet esminių tarp tokių dviejų sistemų skirtumų nėra ir dėsniai, kurie galioja skystoms sistemoms, galioja ir amorfiškoms sistemoms.

Pereinant prie tikrų kietų sistemų, t. y. prie homogeninių kristalų mišinių tenka pastebėti, kad jau senai kristalohidratų

srityje buvo žinomi eflorescencijos fenomenai. Eflorescencija mes vadiname vandens garavimą iš hidrato. Taigi kiekvienas kristalohidratas tam tikra temperatūra pasižymi tam tikru garų spaudimu. Haueris ir Lehmanas konstatavo, kad jeigu švino sulfito kristalo hidratą ($PbSO_3 . nH_2O$) sumaišyti su nedideliu kalcio sulfito kiekiu, tai švino sulfito eflorescencija mažėja. Vadinasi, mes čia turime aiškią švino sulfito kristalohidrato garų spaudimo depresiją. Tokį dviejų kristalohidratų homogeninį mišinį galima gauti paruošus skystą abiejų druskų tirpalą ir iššaldžius kristalinį mišinį (kitaip sakant, tirpalo atšaldymu, privedant jį prie kristalizacijos). Tie patys Haueris ir Lehmanas konstatavo eflorescencijos sumažėjimą, sudarant kietą homogeninį mišinį iš geležies ir aliuminio alūnų

$$(KFe(SO_4)_2 . 12H_2O + KAl(SO_4)_2 . 12H_2O).$$

Kiekybinius tyrinėjimus šita prasme pirmutinis atliko Speranskis (1903—1905 metais), matuodamas kietų tirpalų arba kietų homogeninių mišinių garų spaudimą: p-dichloro benzolas + p-dibromo benzolas ir p-chloro-bromo benzolas + p-dibromo benzolas. Savo matavimais jis parodė, kad šitoms kietoms sistemoms galioja tie patys garų spaudimo dėsniai, kurie termodinamiškai buvo nustatyti skystoms sistemoms.

Tos pačios išvados priėjo ir Permanas ir Davies, matuodami naftalino garų spaudimus ir praskiestų kietų tirpalų β-naftolo naftaline.

Galiausiai Vanstone'as kiekybiniai ištyrė homogeninius kietus kamparo $C_{10}H_{16}O$ ir borneolo $C_{10}H_{18}O$ mišinius garų spaudimo atžvilgiu. Garų spaudimas šituose eksperimentuose buvo matuojamas ir statiniu ir dinaminiu metodais. Statinis metodas yra toks: turima du barometriniu vamzdžiu su gyvsidabriu ir virš jo vakuumas tam tikros temperatūros tynėje, ir į vakuumą įvedama tiriamoji medžiaga: kamparas, borneolas arba jų mišiniai. Gyvsidabrio stulpų skirtumas abiejuose barometriniuose vamzdžiuose duoda garų spaudimą. Dinaminis gi metodas yra toks: virš tiriamos medžiagos aspiratorium varomas sausas ir tyras tam tikros temperatūros oras. Toksai oras nuneša su savimi tiriamos medžiagos garų dalį. Nustačius šito oro tūrį ir tiriamos medžiagos kiekį tame tūryje galima sulig žinomomis formulėmis apskaityti tiriamosios

medžiagos garų spaudimą (žiūr. „Fizikos Paskaitų", „Šilimos" 14 §, 92—96 pusl.).

Sekančios dvi lentelės duoda kamparo ir borneolo spaudimus įvairiomis temperatūromis, nustatytus Vanstone'o statiniu (barometriniu) ir dinaminiu metodais:

kamparas $C_{10}H_{16}O$

t°C.	p (barom.)	t°C.	p (dinam.)
78,6	7,09 m/m.	78,1	6,83 m/m.
96,8	16,05 „	95,1	15,88 „
111,0	33,0 „	110,9	33,0 „
131,0	75,0 „	131,1	75,2 „

borneolas $C_{10}H_{18}O$

t°C.	p (barom.)	t°C.	p (dinam.)
77,9	2,16 m/m.	78	2,3 m/m.
96,8	6,55 „	95,2	6,67 „
110,0	15,0 „	110,5	15,7 „
131,9	40,92 „	130,2	40,4 „

Iš paminėto Vanstone'o darbo paimta ir ši lentelė. Joje paduoti kietų tirpalų borneolo kampare įvairiomis proporcijomis garų spaudimai temperatūra 110°C.

Borneolo molekulių skaičius 100 molek. mišinio.	Garų spaudimas (dinam.)
10	30,12
20	27,90
30	27,26
40	24,86
50	23,96
100	15,10

Čia mes turime tokią pat aiškią garų spaudimo depresiją, kaip ir tirpaluose, kada kokia nors nelaki medžiaga ištirpinta lakesniame skystyje. Tokiems tirpalams, kaip mes jau žinome iš termodinamikos (žiūr. „Termodinamika", 3 §, 56—58 pusl.), galioja Raoult'o dėsnis: $\frac{p_o - p}{p_o} = k \cdot c$ (p_o — tirpintuvo garų spaudimas, p — tirpalo garų spaudimas, $\frac{p_o - p}{p_o}$ relatyvi garų spaudimo depresija, c — tirpalo koncentracija ir k — tam tikra konstanta). Pažiūrėsime dabar, kiek kietas borneolo tirpalas kampare atatinka šitą dėsnį.

Iš garų spaudimo lentelės kamparui interpoliacijos keliu mes surasime temperatūra 110°C. kamparo garų spaudimą 31,9 m/m. Borneolo tirpalui kampare koncentracijos 10 (žiūr. lentelę) temperatūra 110°C. garų spaudimas 30,12 m/m. Taigi relatyvi garų spaudimo depresija bus $\frac{31,9-30,12}{31,9}=k\cdot\frac{10}{100}$, išreiškiant koncentraciją borneolo c, kaipo santykį borneolo molekulių ir visų mišinio molekulių (Plancko būdas). Iš čia

$$k=\frac{1\,78}{31,9\cdot 0,1}=0,56.$$

Pasiremdami šita konstanta k, apskaitysime dabar kieto tirpalo garų spaudimą berneolo koncentracijoj 20. Mes turėsime: $\frac{p_o-p}{p_o}=1-\frac{p}{p_o}=0,56\cdot\frac{20}{100}=0,112$. Taigi $\frac{p}{p_o}=0,888$ ir $p = 0,888 . 31,9 = 28,3$ m/m. Paskutinė lentelė šitos koncentarcijos tirpalui duoda garų spaudimą 27,9 m/m. Šitą rezultatą reikia laikyti patenkinamu, atsižvelgiant į tai, kad formulė, kuria mes naudojamės, išvesta termodinamiškai tokiems tirpalams, kurių viena komponenta, tirpintuvas, yra laki, o antra komponenta, tirpinys, nelaki. O borneolo tirpalai kampare primena greičiau alkoholio ir vandens mišinius, nes čia abidvi komponentos lakios. Bet ir tokiais atsitikimais termodinamiškai galima išvesti visiškai tinkamą formulę relatyviai garų depresijai. Tada mes turėtumėm dar geresnį bandymo ir apskaitymo rezultatų sutapimą. Trumpai sakant, atrodo taip, kad skystų tirpalų garų spaudimo dėsniai tinka ir kietiems homogeniniams tirpalams.

Kita išvada iš kietų homogeninių mišinių (tiksliau sakant, kristališkų homogeninių mišinių) tyrinėjimo yra ta, kad ir kietame stovyje molekulės nepolimerizuotos, o paprastos. „Termodinamikoje“ (žiūr. 6 §, 109—112 pusl.) įrodyta, kad jeigu tos pačios medžiagos koncentracijų santykis dviejuose tirpintuvuose yra pastovus dydis, t. y. nepareina nuo tos medžiagos viso kiekio abiejuose tirpintuvuose, tai ir molekulinis šitos medžiagos stovis abiejuose tirpintuvuose yra tas pats (padalinimo dėsnis). Šita prasme svarbūs yra Focko tyrinėjimai apie talio nitrato pasidalinimą kalio nitrato tirpale ir kietame kalio nitrate, ir van't Hoffo tyrinėjimai apie jodo pasidalinimą kietame ir skystame benzole.

Fockas vartojo didelius nuolatinės koncentracijos kalio nitrato tirpalo vandeny kiekius. Pridėdamas į šiuos tirpalus nedidelius talio nitrato kiekius, jis konstatavo, kad iš tirpalo iškrito kietas homogeninis kalio nitrato ir talio nitrato kristalų mišinys, o kita talio nitrato dalis pasiliko tirpale. Pridedant kalio nitrato prie talio nitrato tirpalo elektrolitinė disocijacija talio nitrato visiškai panaikinama dėl didelio kalio nitrato pertekliaus, ir kadangi talio nitratas blogai tirpsta, tai žymi jo dalis iškrinta iš tirpalo kartu su kalio nitratu. Analizu Fockas nustatė talio nitrato koncentraciją krištališkame mišiny ir tirpale ir parodė, kad santykis šitų koncentracijų yra pastovus dydis. Tai matyti iš šios, iš Focko darbo paimtos, lentelės:

$TlNO_3$ koncentr. (c_1) skystame tirpale	KNO_3 koncentr. skystame tirpale	$TlNO_3$ mol. % (x_1) kietame tirpale	$\frac{c_1}{x_1}$
0,3238	3,2658	2,77	0,117
0,1869	3,2944	1,78	0,105
0,0663	3,2981	0,57	0,116
0,0231	3,2851	0,20	0,116
0,0089	3,2515	0,08	0,111

Taigi išeina, kad kietame krištališkame mišinyje molekulė $TlNO_3$ paprasta, nes ji yra paprasta vandens tirpale.

Panašius tyrinėjimus atliko van't Hoffas, tirpindamas jodą benzole ir paskum dalį šito benzolo iššaldydamas. Kietėjant benzolui dalis jodo iš skysto benzolo pereina į kietą benzolą ir pasirodo, kad jodas visuomet pasidalina tarp skysto ir kieto benzolo ta pačia proporcija nepriklausomai nuo viso jodo kiekio kietoje ir skystoje fazėje. Tai matyti iš šios van't Hoffo lentelės:

J_2 koncentr. (c_1) skystame benzole	J_2 koncentr. (c_2) kietame benzole	$\frac{C_2}{C_1}$
3,39 %	1,279 %	0,377
2,587 %	0,925 %	0,358
0,945 %	0,317 %	0,336

Molekulinis jodo svoris skystame benzole yra nustatytas ir išreiškiamas formule J_2. Taigi išeina, kad tokią pat jodo molekulę mes turime ir kietame benzole.

Šitie rezultatai yra svarbūs todėl, kad aplamai fizikochemikai buvo linkę manyti, kad kietame stovyje molekulės yra didesnės, t. y. polimerizuotos daugiau, nekaip skystame stovyje.

Bet aplamai mūsų žinios apie kietą stovį ir apie reakcijas tame stovyje yra menkos todėl, kad labai sunku sekti fiziškaichemiškus procesus kietame stovyje dėl tų procesų per mažo greitumo ir, vadinasi, sunku yra konstatuoti pusiausviros nusistatymą. Be to, homogeninis kietas mišinys tam tikra temperatūra ir tam tikros koncentracijos gali pavirsti heterogeniniu mišiniu kita temperatūra ir kita koncentracija. Taip, pavyzdžiui, mes galime skystame stovyje sumaišyti 90% gyvsidabrio ir 10% kadmio. Aušinant ir pasiekus tam tikrą temperatūrą homogeninis skystis virs čia kietu homogeniniu mišiniu, arba lydiniu. Bet jeigu tame mišinyje bus daugiau kaip 10% kadmio, tai stingstant susidarys heterogeninis kietas mišinys, sudarytas greta iš įvairios rūšies kristalų. Antra vertus, mes galime ištirpinti ligi 6% anglio skystoje geležyje ir gausime homogeninį skystą mišinį arba tirpalą. Ataušinę šitą tirpalą ligi stingimo temperatūros, mes turėsime pusiausviroje skystą anglio tirpalą geležyje ir kietą homogeninį tirpalą to paties anglio geležyje. Bet tų dviejų tirpalų sudėtis bus skirtinga: anglio bus mažiau kietoje fazėje nekaip skystoje fazėje. Šita kieta fazė vadinasi austenitu, kada anglio joje nedaugiau kaip 2%. Bet, vėstant kietai fazei, toliau susidaro heterogeninis kietas mišinys, būtent perlitas, kuris yra geležies ir greta karbido Fe_3C kristalų mišinys.

Užbaigsime šitą straipsnį apie kietus tirpalus nurodymu vienos labai charakteringos šitų tirpalų savybės. Jeigu kietą tirpalą patalpinti Geislerio vamzdyje, pakankamai šitą vamzdį praretinus, ir paleisti katodo spindulius į kietą tirpalą, tai kietas tirpalas rodo fluorescenciją. Tai yra vienas iš būdų, kuriuo galima aiškiai konstatuoti, kad mes turime reikalo su kietu tirpalu.

7 §.

Heterogeninė pusiausvira.

Dujiškai skysta pusiausvira. Henry ir Daltono dėsniai. Padalinimo dėsnis (Berthelot-Nernst). Dujiškai kieta pusiausvira. Paladio vandenilis. Disocijacija $CaCO_3$ ir NH_4Cl. Absoliutiškai sausų NH_4Cl garų anomalija. Skystai skysta pusiausvira. Ekstrakcijos procesas. Skystai kieta pusiausvira. Tirpingumo arba jonų sandauga. Kritulių susidarymas. Kai kurios analitinės chemijos reakcijos. Metalų perskyrimas rūkščiuose ir šarminiuose tirpaluose H_2S pagalba. Brunerio ir Zavadzkio tyrinėjimai. Kietai kieta pusiausvira. Perėjimo taškas.

Kalbėdami apie kietus tirpalus, mes jau palietėme heterogeninės pusiausviros problemą, nes mes svarstėme pasidalinimą tos pačios komponentos tarp dviejų fazių: kietos ir skystos. Paprasčiausias heterogeninės pusiausviros atsitikimas yra skysčio (sakysime, vandens) ir jo sočių garų pusiausvira. Šita pusiausvira apibrėžta dėsniu, pagal kurį sočių garų spaudimas pareina tik nuo temperatūros ir nepareina nuo reliatyvių garų ir skysčio kiekių. Reakciją H_2O skysčius $\rightleftarrows$ H_2O garai galima traktuoti kinetiškai. Jeigu mes turime vakuume vandenį, tai, dėl skysto vandens molekulių judėjimo, viena kita molekulė tiek nutolsta nuo vandens paviršiaus, kad išeina iš molekulinės traukos jėgos sferos. Tokios molekulės patenka į vakuumą, sekdamos inercijos dėsnį. Tai bus garavimas. Mes galime kalbėti apie šito garavimo greitumą, laikydami, pav., garavimo greitumu molekulių skaičių, kuris per 1 sekundę atsiskiria nuo skystimo paviršiaus ir patenka į vakuumą. Bet susikaupiant vis didesniam ir didesniam molekulių kiekiui vakuume, tarp jų bus vis daugiau ir daugiau susidūrimų. Tų susidūrimų vaisius bus toks, kad laikas nuo laiko

viena kita molekulė tiek prisiartins prie skystimo paviršiaus, kad pateks į molekulinės traukos sferą ir bus įtraukta į paviršių. Šitą procesą mes vadiname garų kondensacija arba garų skystėjimu ir kalbame apie garų kondensacijos greitumą, laikydami greitumų molekulių skaičių, kuris per 1 sekundę įtraukiamas į skystimo paviršių. Juo daugiau bus molekulių vakuume, juo daugiau bus tarp jų susidūrimų, jo didesnis bus garų kondensacijos greitumas. Priešingai, del tos pačios priežasties garavimo greitumas vis mažės. Taigi nesunku suprasti, kad padėjus skystimą vakuume, labai greitai šitie du greitumai išsilygins ir tada garų kiekis vakuume nebesikeis, jeigu tik bus pastovi temperatūra. Bet tai reiškia, kad pastovia temperatūra ir sočių garų spaudimas bus pastovus. Sumažinę ta pačia temperatūra garų tūrį, mes spaudimo nepakeisime, mes tik priversime garų dalį susikondensuoti. Mes tada turėsime didesnį vandens tūrį ir mažesnį garų tūrį, bet spaudimas bus tas pats. Bet, pakėlę temperatūrą, mes padidinsime ir garavimo ir kondensacijos greitumus ir todėl pasieksime pusiausviros tada, kada vakuume susidarys daugiau garų, vadinasi, esant didesniam spaudimui. Pažeminę temperatūrą, gausime žemesnį garų spaudimą. Trumpai sakant, mes turėsime tolydinę temperatūrų eilę ir atatinkančius tas temperatūras garų spaudimus pusiausviroje. Bet, pasiekus temperatūrą 365° ir 200 atmosferų spaudimą, skirtumas tarp skystos ir garų fazių išnyks ir bus pasiektas kritinis stovis. Taigi kinetinė teorija suteikia mums galimybės numatyti šitą tolydinę pusiausvirų eilę ir kritinį stovį. Bet kinetinė teorija nesuteikia mums galimybės numatyti pusiausvirą tarp trijų tos pačios komponentos fazių. Taip, skystas vanduo yra pusiausviroje su kietu ledu ir su sočiais garais temperatūra +0,008°C ir prie spaudimo 4,6 m/m. Šitą faktą mes galime prieiti taikydami heterogeninei pusiausvirai fazių dėsnį. Bet tasai dėsnis nesuteikia galimybės numatyti, sakysime, kritinį stovį. Be to, šitas dėsnis nesuteikia galimybės nustatyti kiekybinius santykius heterogeninei pusiausvirai, kaip tai, sakysime, daro veikiančiųjų masių dėsnis. Bet užtat kokybiniai fazių dėsnis apima visus tos pačios komponentos įvairių fazių pusiausviros atsitikimus. Taigi, nagrinėjant heterogeninę pusiausvirą, tenka remtis ir fazių dėsniu ir kinetiniais sumetimais. Fazių dėsnio

termodinaminis išvedimas ir visa jo taikinimo pavyzdžių eilė yra duoti ternodinamikoje (žiūr. „Termodinamika“ 6 ir 7 §).

Kiekybiniai heterogeninės pusiausviros santykiai kai kada galima nustatyti remiantis padalinimo dėsniu ir veikiančiųjų masių dėsniu. Padalinimo dėsnis yra ankštai surištas su fazių dėsniu. Tie du dėsniai galima išvesti termodinaminiai ir kinetiniai (žiūr. „Termodinamika“ 5 ir 6 §).

Grįždami prie heterogeninės skysto vandens — garų pusiausviros, mes galime pažvelgti į šitą pusiausvirą, kaipo į pasidalinimą komponentos H_2O tarp skystos fazės ir vakuumo. Sočių garų spaudimo pastovumas nuolatine temperatūra reiškia ne ką kitą, kaip komponentos H_2O koncentracijų vakuume ir skystime santykio pastovumą. Reikia tik turėti galvoje, kad skystas vanduo yra kondensuota sistema ir todėl tos komponentos koncentracija skystime yra pastovus dydis, lygus vienetui (žiūr. „Termodinamika“ 6 §). Turėdami šitą galvoje, mes prieisime prie išvados, kad garų koncentracija vakuume yra pastovus dydis nuolatine temperatūra, kitaip sakant, sočių garų spaudimas nuolatine temperatūra yra pastovus dydis.

Kitas iš paprastesnių heterogeninės pusiausviros „dujos — skystis“ pavyzdžių yra dujos kontakte su skystimu, sakysime, CO_2 kontakte su vandeniu. Šita pusiausvira reguliuojama Henry dėsniu, kuris sako, kad ištirpusių vandeny dujų koncentracija yra proporcinga dujų spaudimui, su ta tačiau sąlyga, kad, tirpstant dujoms vandeny arba kitame skystyje, molekulinis dujų stovis nesikeičia (dujų molekulės didumas nesikeičia). Šitas Henry dėsnis kai kada vadinamas van't Hoffo dėsniu, kuris sako, kad dujų spaudimas virš tirpalo yra proporcingas jų koncentracijai tirpale. Aišku, kad čia mes turime tą patį, ką sako Henry dėsnis. Ir čia mes turime dujų pasidalinimą tarp skystos ir dujiškos fazių sulig tam tikru nuolatiniu koeficijentu. Išreikšdami Henry dėsnį matematiškai, mes turime: $c = k \cdot p$. Čia c reiškia dujų koncentraciją tirpale, o p — jų parcialinį spaudimą dujų fazėje. Bet $p = k_1 c_1$. Čia c_1 reiškia dujų koncentraciją garų fazėje. Taigi $c = k \cdot k_1 \cdot c_1 = K c_1$, o iš čia seka $\frac{c}{c_1} = K$. Tai ir yra padalinimo dėsnis, nes čia mes turime nuolatinį dujų koncentracijų santykį skys-

toje ir dujų fazėje. Prie šitos išvados galima prieiti ir traktuojant pusiausvirą „dujos—skystis" kinetiškai. Tokiu atveju mes galime kalbėti apie tirpimo greitumą, laikydami tirpimo greitumu skaičių molekulių, įtraukiamų per 1 sekundę į skystimą. Šitą greitumą mes galime išreikšti taip: $v_1 = k_1 c_1$. Čia c_1 yra dujų koncentracija virš skystimo. Bet tuo pačiu laiku viena kita dujų molekulė, dėl savo judėjimo, patekdama į skystimo paviršių, pasprunka iš to paviršiaus. Tai bus dujų efuzijos iš skystimo greitumas. Šitą greitumą mes galime išreikšti taip: $v_2 = k_2 c$. Čia c reiškia dujų koncentraciją skystyje. Tirpstant dujoms skystyje pirmasai greitumas mažėja todėl, kad dujų molekulėms sunkiau prasiskverbti į tokį skystį, kuriame jau yra molekulių. Bet dėl tos pačios priežasties auga antrasai greitumas. Todėl turi įvykti tokia padėtis, kada abudu šitie greitumai pasidaro lygūs. Tada mes turime: $v_1 = v_2 = k_1 c_1 = k_2 c$ arba $\frac{c}{c_1} = \frac{k_1}{k_2} = K$, ir šita lygtis galioja pusiausvirai. Tai ir yra padalinimo dėsnis. Kada mes turime kontakte su skysčiumi dujų mišinį, tai kiekviena dujų rūšis tirpsta skystime proporcingai tos rūšies parcialiniam spaudimui ir visiškai nepriklausomai nuo kitų esamų mišinyje dujų rūšių, t. y. visiškai nepriklausomai nuo viso mišinio spaudimo. Šitas faktas jau nuo senai žinomas kaipo Daltono dėsnis, kuris tačiau galioja tik su ta sąlyga, kad nei dujų mišinyje, nei tirpstant neturi vietos chemiškos reakcijos tarp įvairių rūšių dujiškų molekulių.

Analogiją Daltono dėsniui dar 1872 metai pastebėjo Berthelot'as, konstatuodamas, kad įvairių medžiagų skystas mišinys pasidalina tarp dviejų tirpintuvų taip, kad kiekviena medžiaga pasidalina tarp šitų tirpintuvų sulig tam tikru charakteringu tai medžiagai padalinimo koeficijentu ir visiškai nepriklausomai nuo kitų esamų mišinyje medžiagų, jeigu tik tarp tų medžiagų neturi vietos chemiškos reakcijos. 1887 metais tą patį dalyką konstatuoja Aulich'as. 1891 metais Nernstas praplečia šitą dėsnį ta prasme, kad jis taiko jį ne tik tos ar kitos rūšies molekulėms, bet ir tų molekulių asocijacijos ir disocijacijos produktams. Vadinasi, Nernstas taiko padalinimo dėsnį ir tokiais atvejais, kada tarp pasidalinančių medžiagų turi vietos chemiškos reakcijos. Todėl tas dėsnis ir žinomas

daugiau kaip Nernsto padalinimo dėsnis. Pavyzdžiui, gintaro rūkštis tirpsta vandeny ir iš dalies elektrolitiškai disocijuoja. Taip pat šita rūkštis tirpsta etere, bet nedisocijuodama. Nernstas įrodė, kad nedisocijuotos molekulės pasidalina tarp vandens ir eterio sulig tam tikru pastoviu koeficijentu nepriklausomai nuo viso gintaro rūkšties kiekio, esamo vandeny ir etery. Taip pat ir gintaro rūkšties ionai pasidalina tarp vandens ir eterio, bet padalinimo koeficijentas čia bus lygus 0 arba ∞, nes etery gintaro rūkštis nedisocijuota. Vadinasi, eteryje visiškai negali būti ionų. Bet, jeigu vietoj eterio mes paimtumėm kitą skystimą, kuriame gintaro rūkštis irgi iš dalies disocijuota, tai mes gautumėm baigtą skaičių tos rūkšties ionų padalinimo koeficijentui. Kitas pavyzdys, tai benzojinės rūkšties $C_6H_5 . COOH$ pasidalinimas tarp vandens ir benzolo. Benzojinė rūkštis vandeny susideda iš paprastų molekulių, iš dalies elektrolitiniai disocijuotų, o benzole ta rūkštis daugiausia susideda iš polimerizuotų molekulių $(C_6H_5 . COOH)_2$. Taigi paprastos molekulės duoda tam tikrą padalinimo koeficijentą. Polimerizuotoms molekulėms ir ionams tasai padalinimo koeficijentas bus arba 0 arba ∞, nes vandeny visiškai nėra polimerizuotų molekulių, o benzole nėra ionų, nes benzojinė rūkštis benzole nedisocijuoja.

Grįšime dabar vėl prie heterogeninės pusiausviros „dujos — skystis“ ir parodysime, kad tirpintuvo molekulių asocijacija su tirpstančiomis dujų molekulėmis palieka galioje padalinimo dėsnį. Šitą procesą mes galime išreikšti tokia lygtimi: $X + H_2O \rightleftarrows XH_2O$. Čia X reiškia tam tikrų dujų molekulę. Taikydami šitai reakcijai veikiančiųjų masių dėsnį, turėsime: $\frac{C_x \cdot C_{H_2O}}{C_{XH_2O}} = K$. Čia ženklais C pažymėtos reaguojančių medžiagų koncentracijos. Jeigu mes turime reikalo su praskiestu tirpalu, tai vandens koncentraciją C_{H_2O} dėl vandens didelio kiekio sulyginti su dujų kiekiu, mes galime laikyti pastoviu dydžiu. Su šita sąlyga veikiančiųjų masių dėsnis atrodo taip: $\frac{C_X}{C_{XH_2O}} = K_1$ (K_1 gaunama iš K sujungiant šitą konstantą K su pastovia vandens koncentracija). Einant anksčiau paminėtu van't Hoffo dėsniu, parcialinis dujų spaudimas virš tirpalo yra proporcingas tų dujų koncentracijai tirpale. Taigi $p = k'C_x$.

Bet iš pusiausviros lygties turime: $C_X = K_1 . C_{XH_2O}$. Taigi $p = k'K_1 . C_{XH_2O} = K_2 . C_{XH_2O}$. Vadinasi, ir tokiu atveju, kada dujų molekulė asocijuojasi su vandeniu, dujų parcialinis spaudimas virš tirpalo pasilieka proporcingas dujų koncentracijai tirpale. Vadinasi, Henry ir van't Hoffo dėsnis ir padalinimo dėsnis pasilieka galioje.

Paimsime dabar tokį pavyzdį, kada dujų molekulės, tirpdamos skystyje, polimerizuojasi Tada mes turime tokią reakciją: $2X \rightleftarrows X_2$. Taikydami šitai reakcijai veikiančiųjų masių dėsnį, turėsime: $C_{X_2} = K C_X^2$ arba $C_X = \sqrt{\frac{C_{X_2}}{K}}$. Bet Nernsto apibendrinimas sako, kad nepolimerizuotos molekulės pasidalina tarp tirpalo ir dujų fazės sulig tam tikru padalinimo koeficijentu. Tai reiškia, kad nepolimerizuotų molekulių parcialinis spaudimas virš tirpalo seka Henry ir van't Hoffo dėsnį. Vadinasi, $p = k'C_X$ arba $p = k' \sqrt{\frac{C_{X_2}}{K}} = K_2\sqrt{C_{X_2}}$. Taigi mes prieiname išvadą, kad parcialinis nepolimerizuotų molekulių spaudimas garų fazėje yra proporcingas kvadratinei šakniai iš polimerizuotų molekulių koncentracijos skystyje. Kitaip sakant, $C_{X_2} = k . p^2$, t. y. polimerizuotų molekulių koncentracija skystyje yra proporcinga antrajam laipsniui nepolimerizuotų molekulių parcialinio spaudimo virš tirpalo. Kada n molekulių X sudaro 1 molekulę X_n, tai $p = k \sqrt[n]{C_{X_n}}$ ir $C_{X_n} = k . p^n$.

Nesunku suvokti, kad turint reikalo su disocijacija, t. y. su tokiu atsitikimu, kada iš 1 molekulės X susidaro n molekulių, mes turėsime tokius santykius:

$$p = k \frac{C_x^n}{n} \text{ ir } \frac{C_x}{n} = k . p^{1/n} = k \sqrt[n]{p}.$$

Taigi iš viso to išplaukia:

1) kada dujų molekulė tirpdama nesikeičia, tai $\frac{C_1}{C_2} = K$ (vadinasi, čia koncentracijų santykis dviejose fazėse yra pastovus dydis);

2) kada tirpdama molekulė polimerizuojasi, tai $\frac{C_x}{\sqrt[n]{C_{nx}}} = K$ (vadinasi, tokiu atveju dalmuo iš koncentracijos paprastų molekulių dujų fazėje ir iš n-tojo laipsnio šaknies

iš koncentracijos polimerizuotų molekulių tirpale yra pastovus dydis);

3) kada dujų molekulė tirpdama disocijuoja, tai mes turime: $\frac{C_x}{\sqrt[n]{(C_x)^n}} = K$ (vadinasi, čia dalmuo iš koncentracijos paprastų molekulių dujų fazėje ir koncentracijos disocijuotų molekulių skystyje n-tajam laipsnyj yra pastovus dydis).

Taigi pačalinimo tam tikros rūšies dujų tarp dviejų fazių, dujiškos ir skystos, stebėjimas suteikia galimybės išspręsti klausimą, ar dujų molekulė, tirpdama skystyje, keičiasi ar ne, ir konstatuoti, kokia prasme ji keičiasi, ar disocijuoja, ar polimerizuojasi.

Eisime dabar prie heterogeninės dujiškai kietos sistemos pusiausviroje. Paprasčiausias tokios heterogeninės pusiausviros atsitikimas bus pusiausvira tarp kieto kūno ir jo sočių garų, sakysime, pusiausvira tarp kamparo ir jo garų. Šitai pusiausvirai galioja visa tai, kas jau pasakyta apie heterogeninę pusiausvira „skystis — garai". Kitas atsitikimas bus tada, kada dujos absorbuojamos arba okliuduojamos kieto kūno, pavyzdžiui, okliuzija vandenilio paladžiu. Čia vandenilis ir paladis jungiasi, sudarydami kietą paladžio hidridą, kuris galų gale vienodai pasidalina per visą metalo paladžio masę. Sekanti lentelė rodo, kaip pareina nuo vandenilio spaudimo paladžio hidrido Pd_2H susidarymas.

$p(H_2)$	v (Pd tūris, kuriame yra 2 mgr. H_2)	pv	$v\sqrt{p}$
26,2 m/m.	3,084	80,8	15,8
82,8 „	1,827	151,8	16,6
165,4 „	1,299	214,8	16,6
393,7 „	0,771	303,5	15,3

Čia pirmoje skiltyje parodyti vandenilio spaudimai, antroje toksai paladžio tūris $cm.^3$, kuris okliuduoja 2 mgr. vandenilio, trečioje pv ir ketvirtoje $v\sqrt{p}$. Mes matome, kad sandauga pv, augant vandenilio spaudimui, irgi auga, tuo tarpu kaip sandauga $v\sqrt{p}$ apytikriai yra pastovus dydis. Išaiškinti šitą dalyką galima tik prileidus, kad vandenilis, tirpdamas pala-

dyje, skyla į atomus (disocijuoja) $H_2 \rightleftarrows H + H$. Taigi, einant veikiančiųjų masių dėsniu, mes turime:

$$\frac{C'_H}{C_{H_2}} = k \text{ arba } C_H = \sqrt{k \cdot C_{H_2}} = k^1 \sqrt{C_{H_2}}.$$

Bet $C_{H_2} = k'' p$. Taigi $C_H = k' \sqrt{k'' p} = K \sqrt{p}$, iš kur seka:

$$\frac{\sqrt{p}}{C_H} = \frac{1}{K} = \text{constant. Bet } \frac{1}{C_H} = v. \text{ Taigi } v \sqrt{p} = \text{constant.}$$

Vadinasi, priimdami vandenilio disocijaciją, mes prieiname tokios išvados, kurią patvirtina duotos lentelės paskutinė skiltis.

Užsiimsime dabar kalcio karbonato disocijacija: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$. Tai yra klasiškas disocijacijos pavyzdys ir juo mes pasinaudosime, norėdami parodyti, kaip reikia modifikuoti veikiančiųjų masių dėsnį, taikant jį heterogeninei pusiausvirai „dujos — kietas kūnas". Ir kinetiškai ir termodinamiškai veikiančiųjų masių dėsnis įrodytas dujiškoms homogeninėms sistemoms. Bet mes galime taikyti šitą dėsnį ir heterogeninėms sistemoms, sekdami reakciją tik dujiškoje fazėje. Tai galima daryti prileidus, kad kiekvienas kietas kūnas reiškia garų spaudimą, nors ir be galo mažą. Taigi mes čia prileisime, kad ir kietas $CaCO_3$ ir kietas CaO net ir paprastomis temperatūromis turi šioki toki garų spaudimą. Tad, parašę viršuj duotą reakciją garų fazei, mes turėsime: $\frac{C_{CO_2} \cdot C_{CaO}}{C_{CaCO_3}} = K$.

Bet kietai fazei ir garų fazei esant kontakte, garų spaudimas yra pastovus dydis ir nepareina nuo kietos fazės kiekio. Taigi kol yra kieta fazė, ir garų fazės koncentracija bus pastovus dydis. Vadinasi, C_{CaCO_3} ir C_{CaO} yra pastovūs dydžiai ir todėl tas koncentracijas galima sujungti su konstanta ir tada veikiančiųjų masių dėsnis šitai reakcijai atrodys taip: $C_{CO_2} =$ constant. arba, kadangi anglio rūkšties koncentracija yra proporcinga jos parcialiniam spaudimui, tai $p_{CO_2} =$ constant. Taip atrodo šitai heterogeninei pusiausvirai veikiančiųjų masių dėsnis. Tai reiškia, kad kalcio karbonato disocijacija kiekvienai temperatūrai charakterizuojasi tam tikru nuolatiniu anglio rūkšties spaudimu. Šitą reakciją pirmutinis ištyrė Le-Chatelier'as ir įrodė tikslumą išvados, padarytos remiantis veikiančiųjų ma-

sių dėsniu. Tai matyti iš šios lentelės, paimtos iš Le-Chatelier'o darbo:

t	547°	740°	810°	865°
p_{CO_2}	27 m/m	255	678	1333

Taigi mes matome, kad, kylant temperatūrai, p_{CO_2} smarkiai kyla; vadinasi, disocijacija smarkiai žengia pirmyn.

Pažiūrėsime dabar, kokios įtakos disocijacijai turi pridėjimas reaguojančių medžiagų. Jeigu pridėti CO_2 to paties spaudimo, koki CO_2 rodo disocijacijos inde (pavyzdžiui, sujungiant disocijacijos indą su kitu indu, kuriame randasi CO_2 to paties spaudimo, kaip ir disocijacijos inde), tai nebus jokio efekto. O įvarydami į disocijacijos indą CO_2 ir didindami spaudimą, mes priversime dalį CO_2 susijungti su CaO, kol atsistatys CO_2 spaudimas, charakteringas duotai temperatūrai. Vadinasi, susidarys tam tikras kietos fazės $CaCO_3$ kiekis, disocijacija sumažės, bet p_{CO_2} pasiliks be atmainos, jeigu tik nepakitės temperatūra. Išleisdami CO_2 iš disocijacijos indo, mes priversime disocijuoti daugiau $CaCO_3$ ir net galėsime visą $CaCO_3$ kiekį paversti CaO ir CO_2.

Pridėdami prie mišinio kietos fazės $CaCO_3$ arba CaO, mes nepakeisime pusiausviros padėties, jeigu tik prieš pridedant inde jau buvo abidvi kietos fazės. Dalykas tas, kad kietos fazės yra kondensuotos sistemos ir, kaip jau mes žinome, jų koncentracija yra pastovus dydis, lygus vienetui. Bet jeigu mes inde turime tik CO_2, tai, pridedant CaO, dalis CO_2 susijungs su CaO ir duos $CaCO_3$, jeigu CO_2 spaudimas inde buvo nemažesnis, kaip disocijacijos spaudimas. Taip pat, jeigu mes turime inde CO_2 mažesnio spaudimo nekaip disocijacijos spaudimas, tai, pridedant $CaCO_3$, dalis jo disocijuos, kol nusistatys disocijacijos spaudimas CO_2. Bet, pridedant CaO prie CO_2 mažesnio spaudimo nekaip disocijacijos spaudimas, jokios reakcijos nebus. Taip pat nebus reakcijos pridedant CO_2, jeigu mes turime inde mišinį $CaO + CO_2$, bet spaudimas CO_2 mažesnis nekaip disocijacijos spaudimas. Reakcija prasidės tik tada, kada, pridėdami CO_2, mes peržengsime disocijacijos spaudimą. Taigi kalcio karbonato disocijacija visais atžvilgiais reiškia didelį panašumą vandens garavimui, t. y. heterogeninei pusiausvirai „skystas vanduo — garai".

Kitas įdomus heterogeninės pusiausviros pavyzdys, tai — amonio chlorido disocijacija:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl.$$

Šita disocijacija išnagrinėta Bakerio (skaityk Bekerio), Smitho, Lombardi ir kitų. Taikydami jai veikiančiųjų masių dėsnį, turėsime:

$$\frac{p_{NH_3} \cdot p_{HCl}}{p_{NH_4Cl}} = K_p.$$

Čia ženklais p pažymėti parcialiniai reakcijos dalyvių garų spaudimai.

NH_4Cl ir neperaukštomis temperatūromis reiškia jau žymų garų spaudimą, kuris pastovia temperatūra yra pastovus dydis, kol reakcijos mišinyje yra abidvi, kieta ir garų, NH_4Cl fazės. Taigi tokiomis sąlygomis $p_{NH_4Cl} = \text{constant}$. Vadinasi, virš duotoje pusiausviros lygtyje mes galime vardiklį sujungti su pusiausviros konstanta ir tada turėsime tokią lygtį: $p_{NH_3} \cdot p_{HCl} = K'p$ arba skaitant visą reakcijos mišinio spaudimą P ir atmetant parcialinį nedisocijuoto NH_4Cl garų spaudimą, kaipo mažą dydį[1]) sulyginti su parcialiniais kitų dalyvių garų spaudimais, turėsime: $\frac{P^2}{4} = K'p$, nes tokiomis sąlygomis $p_{NH_3} = p_{HCl} = \frac{P}{2}$.

Visų pirma pažymėsime, jog Bakeris konstatavo, kad NH_4Cl garai nedisocijuoja, jeigu jie visiškai sausi. Disocijacija vyksta, kada prie NH_4Cl garų primaišyti bent vandens garų pėdsakai. Be to, Bakeris tvirtina, kad temperatūroje 350°C NH_4Cl yra visiškai disocijuotas.

Patikrinti veikiančiųjų masių dėsnį galima čionai pridedant prie reakcijos mišinio NH_4Cl garų arba HCl, arba NH_3. Kadangi pastarieji du dalyviai dalyvauja reakcijoje ekvivalentingais santykiais, tai vis tiek kurie iš jų pridėti. Užuot pridėjus to ar kito reakcijos dalyvio prie pusiausviros mišinio, galima išsyk jie pridėti prie disocijuojančios medžiagos. Rezultatas bus tas pats. Veikiančiųjų masių dėsnis sako, kad reakcijos produktų parcialinių spaudimų sandauga yra pastovus dydis, nepaisant relatyvių NH_3 ir HCl kiekių, kol reakcijos

[1]) Prie aukštesnių kaip 200° tai neleistina.

mišinyje yra kieta fazė. Taigi ar bus pridedama NH_3 ar HCl, tų dujų parcialinių spaudimų sandauga bus pastovus dydis. Tai reiškia, kad disocijacija bus pavaryta atgal ta prasme, kad susidarys tam tikras kieto NH_4Cl kiekis. Jeigu gi pridėti garų NH_4Cl, tai jokio efekto nebus, nes, esant garams kontakte su kieta faze, sočių garų NH_4Cl spaudimas bus pastovus dydis ir, vadinasi, pridėjus tam tikrą NH_4Cl garų kiekį, mes tokį pat garų kiekį sukondensuosime ir paversime kietu NH_4Cl. Toks pat bus efektas (kitaip sakant, nebus jokio efekto), jeigu mes prie pusiausviros mišinio pridėsime NH_3 ir HCl ekvivalentingais santykiais: susidarys atatinkamas kieto NH_4Cl kiekis, o disocijacijos laipsnis pasiliks toks, koks buvo. Taip pat ir visas mišinio spaudimas pasiliks toksai, koks buvo. Bet pridedant NH_3 arba HCl, pusiausviros konstanta pasiliks tokia, kokia ji buvo, bet visas spaudimas P padidės.

Taip pat pusiausviros konstanta nepasikeis ir, vadinasi, disocijacijos laipsnis nepasikeis, jeigu suspausime pusiausviros mišinį, kuriame mes turime visų reakcijos dalyvių garus kontakte su kieta faze NH_4Cl. Visos tos išvados iš veikiančių masių dėsnio yra patikrintos eksperimentais ir sudera su eksperimentų vaisiais.

Bet jeigu mes turime tik garų mišinį be kietos fazės, tai reakcijos dalyvių pridėjimo arba suspaudimo vaisiai yra kitoki, nes tada veikiančių masių dėsnis reikia taikyti tokioje formoje:

$$\frac{p_{NH_3} \cdot p_{HCl}}{p_{NH_4Cl}} = Kp.$$

Nesant kietos fazės p_{NH_4Cl} nėra pastovus dydis nei pridedant reakcijos produktų, nei spaudžiant. Ir vienu ir antru atveju disocijacija varoma atgal, nes, padidinus, sakysime, NH_3 kiekį, turi padidėti ir NH_4Cl kiekis, kad parcialinių spaudimų santykis pasiliktų be atmainos. Ir spausdami, mes didinsime reakcijos dalyvių parcialinius spaudimus ir tokiu būdu priversime dalį NH_3 ir HCl susijungti. Bet pridėdami NH_4Cl garų, mes pavarysime disocijaciją pirmyn, nes, padidėjus NH_4Cl kiekiui, turės atatinkamai padidėti ir NH_3 ir HCl kiekiai, kad parcialinių spaudimų santykis pasiliktų nepakitėjęs.

Aprašytieji čia apsireiškimai turi vietos tik tol, kol susidarys sotūs NH_4Cl garai ir tų garų dalis susikondensuos į kietą fazę. Tada, kaip jau pasakyta, veiks vėl lygtis:

$$p_{NH_3} \cdot p_{HCl} = K'p.$$

Grįždami prie Bakerio darbų, pažymėsime, kad jis sekė NH_4Cl disocijaciją, matuodamas šitos medžiagos garų tankumą Dumas'o arba Viktoro Meyerio metodu. Kadangi čia, vykstant disocijacijai, iš vienos molekulės susidaro dvi molekulės, tai, kaip jau parodyta 2 §, šitą reakciją galima sekti matuojant garų tankumą ir iš sulyginimo išmatuoto garų tankumo ir to tankumo, kuris būtų, jeigu nebūtų disocijacijos, galima spręsti apie disocijacijos laipsnį.

Smithas ir Lombardi užginčijo Bakerio tvirtinimą, kad temperatūra 350°C NH_4Cl yra visiškai disocijuotas, nurodydami į tai, kad Bakeris turėjo reikalo su nesočiais NH_4Cl garais. Pavyzdžiui, Smithas ir Lombardi nustatė NH_4Cl sočių garų spaudimą 1150 m/m. temperatūra 357°C. Tuo tarpu, dirbant su Dumas'o kolba, kurios snapas atviras, NH_4Cl garų spaudimas ta pačia temperatūra buvo lygus tik išoriniam spaudimui, t. y. apie 1 atmosferą. Vadinasi, tokiomis sąlygomis NH_4Cl garai nebuvo sotūs. Taip pat tie garai nebuvo sotūs ir Viktoro Meyerio aparate todėl, kad tame aparate garai difuzijos keliu skverbiasi į aukštesnius garų sluoksnius Viktoro Meyerio inde ir disocijuoja, nustodami buvę sočiais. Taigi V. Meyerio metodas konstatuoti disocijacijai tinka, bet visiškai netinka disocijacijos laipsniui nustatyti, nes V. Meyerio vamzdyje įvairiose vietose mes turėsime įvairius disocijacijos laipsnius.

Nurodytų Bakerio metodų defektų akivaizdoje Smithas ir Lombardi matavo sočių garų tankumus įvairiomis temperatūromis, pripildydami evakuotas nedideles kolbas sočiais garais, paprastai sauso NH_4Cl. Paprastai sausą NH_4Cl mes turėsime laikydami šitą medžiagą desikatory su P_2O_5. Žinant kolbų tūrius ir jų svorius ir sveriant pripildytas sočiais garais kolbas ir atliekant visas reikalingas pataisas, k. a. temperatūros, spaudimo ir svorio sumažėjimo ore (Archimedo dėsnis), galima nustatyti tankumas Δ_m disocijuotų sočių garų įvairiomis temperatūromis, išreiškiant, sakysime, šitą tankumą

gr. mol. litrui. Antra vertus, žinant nedisocijuotų NH_4Cl sočių garų tankumą, sakysime, temperatūra 0°C. (273° absol.) ir, esant 1 atmosferos spaudimui, remiantis dujų dėsniu, galima apskaityti tos medžiagos sočių garų tankumą bet kuriai temperatūrai T ir bet kuriam spaudimui P, sulig formule:

$$\delta_m = \frac{1}{22,4} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{P}{760}.$$

(Čia irgi tankumas išreikštas gr. mol. litrui).

Sekanti lentelė duoda NH_4Cl disocijuotų ir nedisocijuotų sočių garų tankumus įvairioms temperatūroms, būtent, tiesioginai išmatuotus Δ_m ir apskaitytus sulig paskutine formule δ_m. Taip pat toje lentelėje parodytas garų tankumas, jeigu molekulė NH_4Cl būtų visiškai disocijuota, ir, pagaliau, parodyti tiesioginai išmatuoti disocijacijos mišinio spaudimai (visas spaudimas).

	tankumas				
	tiesioginai nustatyta		apskaityta		Išmatuotas garų spaudimas (visas spaudimas)
t°C.	gramų 1 cm.³	Δ_m	δ_m (nedisoc. mol.)	visiškai disoc. mol. litrui	
280	0,000135	0,00252	0,00392	0,00196	135,0
290	0,000169	0,00316	0,00528	0,00264	185,3
300	0,000230	0,00430	0,00707	0,00354	252,5
310	0,000307	0,00573	0,00939	0,00470	341,3
320	0,000406	0,00759	0,01239	0,00620	458,1
330,	0,000531	0,00993	0,01624	0,00812	610,6

Savame aišku, kad, priimant visišką disocijaciją, garų tankumas, išreikštas gr. mol. litrui, yra dusyk mažesnis negu visiškai nedisocijuotų garų tankumas, kas ir parodyta lentelėje.

Žinant δ_m ir Δ_m galima apskaityti disocijacijos laipsnis: $\alpha = \frac{\delta_m - \Delta_m}{\Delta_m}$ (dėl šitos formulės žiūr. 2 §).

Sekanti lentelė duoda taip apskaitytus disocijacijos laipsnius nuošimčiais, remiantis tiesioginiais bandymais ir pataisytais bandymais (t. y. išlyginus garų tankumo kreivąsias priklausomybėje nuo temperatūros).

t°C.	Nustatytas %	Pataissyta %
280	(55,5)	66,8
290	67,1	66,0
300	64,2	65,2
310	63,8	64,4
320	63,3	63,6
330	63,6	62,8

Taigi iš šitos lentelės išeina, kad sočių NH_4Cl garų disocijacijos laipsnis neperžengia 67 %. NH_4Br disocijacijos laipsnis yra dar žemesnis. Šitas disocijacijos laipsnis, kaip rodo lentelė, mažėja kylant temperatūrai, tuo tarpu kaip sočių garų tankumas didėja kylant temperatūrai, kaip rodo pirmoji lentelė. Tai atrodo keistai. Reikia tačiau turėti galvoje, kad paduoti abiejose lentelėse rezultatai, gauti ne prie nuolatinio spaudimo, kaip tai buvo dirbant Bakeriui Dumas'o ir V. Meyerio metodais, bet smarkiai augant šitam visam spaudimui (žiūr. pirmą lentelę). Išaiškinti šitai anomalijai užsiimsime NH_4Cl disocijacijos konstanta ir, remdamiesi šita disocijacijos kanstanta ir tankumų matavimais, apskaitysime parcialinius spaudimus NH_4Cl ir jo disocijacijos produktų NH_3 ir HCl.

Disocijacijos konstanta čia išreiškiama tokia lygtimi:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \Delta_{mi},$$

nes Δ_{mi} (tankumas) $= \frac{1}{v}$. Čia Δ_{mi} reiškia ištaisytą tankumą, vadinasi, paimtą taip, kaip išeina išlyginus tankumų kreivę priklausomybėje temperatūros. Tas pats dydis Δ_{mi} galima gauti ir sulig lygtimi: $\Delta_{mi} = \frac{\alpha}{1+\alpha \text{ interpoliuotas}}$. Vadinasi, Δ_{mi} yra toksai sočių garų tankumas, kuris duotų interpoliuotus α dydžius vietoj išmatuotų α dydžių. Sekančioje lentelėje paduotos dvi disocijacijos konstantos: viena apskaityta sulig tiesioginai išmatuotų tankumų Δ_{mi} ir α (šita konstanta pavadinta nustatyta konstanta) ir antra, vadinama vidutiniška konstanta, apskaityta remiantis ištaisytais α ir atatinkamai apskaitytais $\Delta_{\cdot mi}$

Sočių NH_4Cl garų disocijacijos konstanta.

t°C.	K_c tiesiogin. nustatyta	K_c vidutiniška
280	0,00174	0,00316
290	0,00432	0,00407
300	0,00496	0,00523
310	0,00644	0,00665
320	0,00828	0,00842
330	0,0110	0,0106

Taigi mes matome, kad šita vidutiniška konstanta, aplamai, yra didesnė, nekaip nustatyta konstanta.

Kai dėl parcialinių reakcijos dalyvių spaudimų, tai, pažymėję visą mišinio spaudimą ženklu P, mes turėsime tokias tiems dydžiams apskaityti formules:

$$P_{NH_4Cl} = P.\frac{2\,\Delta_{mi} - \delta_m}{\delta_m} \text{ ir } p_{NH_3} = p_{HCl} = \frac{P - p_{NH_4Cl}}{2} \text{ (žiūr. § 2).}$$

Remiantis šitomis formulėmis ir pirmos ir paskutinės lentelės daviniais, sustatyta sekanti Smitho ir Lombardi lentelė:

Sočių NH_4Cl garų parcialiniai spaudimai.

t°C.	Pm/m.	p_{NH_4Cl}	$p_{NH_3} = p_{HCl}$
280	135,0	30,3	52,4
290	185,3	37,9	73,7
300	252,5	53,2	99,7
310	341,1	73,8	133,8
320	458,1	101,2	178,5
330	610,6	141,7	234,5

Grįždami dabar prie anksčiau nurodytos anomalijos, mes matome, kad nuo 290°C. iki 330°C. parcialinis NH_3 arba HCl spaudimas auga nuo 73,7 m/m. iki 234,5 m/m., tuo tarpu kai visas nurodytose temperatūros ribose spaudimas auga nuo 185,3 m/m. iki 610,6 m/m. Remdamiesi šita paskutine lentele, mes galime apskaityti, kaip keisis laisvo NH_3 arba HCl parcialinis spaudimas nurodytose čia temperatūros ribose, paliekant visą spaudimą be atmainos, t. y. paliekant jį lygiu 185,3 m/m. Tokiomis sąlygomis laisvo NH_3 parcialinis spaudimas padidėtų nuo 73,7 m/m. tik iki 83,6 m/m. Taigi tokiomis sąlygomis, kaip rodo 1 lentelė, mišinio tankumas, vietoj padidėjęs, sumažėtų ir atatinkamas disocijacijos laipsnis pakiltų nuo 66

iki 82%. Vadinasi, tokiomis sąlygomis pasitvirtintų Bakerio išvada, kad temperatūra 350°C. NH_4Cl visiškai disocijuotas.

Belieka dar išaiškinti kitą Bakerio tvirtinimą, kad visiškai sausas NH_4Cl visiškai nedisocijuoja. Šitas jo tvirtinimas žinomas irgi kaip NH_4Cl anomalija, nes sunku prileisti žymų skirtumą sočių garų spaudimo atžvilgiu tarp labai rūpestingai išdžiovinto NH_4Cl ir paprastai sauso NH_4Cl. Turint reikalo su absoliutiškai sausu NH_4Cl, garų spaudimas bus išimtinai nedisocijuoto NH_4Cl garų spaudimas. Turint reikalo su paprastai sausu NH_4Cl, garų spaudimas susideda iš parcialinių nedisocijuoto NH_4Cl ir disocijacijos produktų NH_3 ir HCl spaudimų. Bet, einant Daltono dėsniu, parcialinis nedisocijuoto NH_4Cl garų spaudimas, turint reikalo su paprastai sausu NH_4Cl, turėtų būti toksai pat, kaip absoliutiškai sauso NH_4Cl sočių garų spaudimas. Tokio absoliutiškai sauso NH_4Cl sočių garų spaudimas buvo išmatuotas F. Johnsono ir gauta štai kas:

$t^0C.$	p(nedisocijuoto NH_4Cl)
256	57
284	156
332	540

Taigi išeina, kad absoliutiškai sauso nedisocijuoto NH_4Cl garų spaudimas yra žymiai aukštesnis, kaip parcialinis disocijacijos pagauto NH_4Cl garų spaudimas, Smitho ir Lombardi nustatytas (žiūr. priešpaskutinę lentelę). Nedisocijuoto NH_4Cl garų spaudimas beveik yra tokio pat didumo, kaip visas disocijacijos pagauto NH_4Cl spaudimas. Tai prieštarauja ką tik padarytai iš veikiančiųjų masių dėsnio išvadai. Kadangi mes, taikydami šitoms reakcijoms veikiančiųjų masių dėsnį prilyginam aktingą masę sočių garų spaudimui, tai tenka pripažinti, kad aktingos masės arba aktingumai absoliučiai sauso ir paprastai sauso NH_4Cl yra nevienodi. Į šitą prieštaravimą dar savo laiku atkreipė dėmesio Abegg'as. Wegscheider'is mėgino išaiškinti šitą anomaliją prileisdamas, kad NH_4Cl egzistuoja dviejose alotropinėse formose. Šefer'is konstatavo tokių dviejų alotropinių formų buvimą su perėjimo tašku +184,5°C. Bet Šefer'io bandymų rezultatai nevisai suderinami su Wegscheiderio nuomone ir todėl NH_4Cl garų spaudimo anomaliją negalima laikyti iki šios dienos išaiškinta.

Heterogeninės pusiausviros „dujiškai kieta sistema“ klausimą užbaigsime dar trumpai paliesdami amonio karbamato $NH_2 . COONH_4$ disocijaciją, nes tai buvo pirmas disocijacijos pavyzdys, kuriam Horstmann'as 1877 metais pritaikė termodinamikos dėsnius.

Reakcijos $NH_2COONH_4 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2$ pusiausviros konstanta $K_p = \frac{p_1^2 \cdot p_2}{\pi}$ Čia p_1 ir p_2 reiškia iš eilės parcialinius NH_3 ir CO_2 spaudimus, o π reiškia kieto karbamato sočių garų spaudimą. Taigi, esant dujoms kontakte su kieta faze, tasai π yra pastovus dydis ir gali būti sujungtas su pusiausviros konstanta. Tokiomis sąlygomis $K' = p_1^2 . p_2$ arba laikant visą mišinio spaudimą P ir atmetant π, kaipo mažą dydį sulyginus su p_1 ir p_2, turėsime: $K'_p = (\frac{2}{3}P)^2 . \frac{1}{3}P = (\frac{4}{27}P)^3$, nes, vykstant šitai disocijacijai, susidaro dvi molekulės NH_3 ir viena CO_2 ir todėl parcialinis NH_3 spaudimas bus $\frac{2}{3}P$, o parcialinis CO_2 spaudimas bus $\frac{1}{3}P$. Izambertas ištyrė šitą disocijaciją ir parodė, kad sandauga $p_1^2 . p_2$ pasilieka pastovus dydis, nepaisant relatyvių NH_3 ir CO_2 kiekių, bet pridedant ar tai CO_2 ar tai NH_3, visas spaudimas P keičiasi. Pridedant gi indiferentiškų dujų jokio efekto nėra. Taigi, ar pridedama CO_2 ar NH_3, amonio karbamato disocijacija varoma atgal. Tokį efektą mes turime tik tol, kol disocijacijos dujiškas mišinys yra kontakte su kieta faze. Bet jau mes matėme *2* §, kad, nesant kietos fazės pusiausviros mišinyje, pridėjimas CO_2 su sąlyga, kad parcialinis spaudimas CO_2 pusiausviros mišiny nebus keičiamas, didina disocijaciją, tuo tarpu kai pridėjimas NH_3, tokio pat spaudimo, kaip parcialinis NH_3 spaudimas pusiausviros mišinyje, neturi jokio efekto. Su šituo kieto karbamato ir dujiško karbamato disocijacijos skirtumu tenka skaitytis.

Panagrinėsime dabar heterogeninę „skystis — skystis“ pusiausvirą. Šita pusiausvira reguliuojama jau minėtu padalinimo dėsniu, kuris sako, kad bet kuri medžiaga pasidalina tarp dviejų tirpintuvų taip, kad $\frac{c_1}{c_2} = \text{constant.}$, jeigu molekulinis medžiagos stovis abiejose skystose fazėse yra tas pats. Berthelot'as ir Jungfleisch'as pirmieji konstatavo šitą dėsnį, sekdami bromo ir jodo pasidalinimą tarp vandens ir CS_2.

Mes čia nagrinėsime tokį atsitikimą, kada molekulė, sakysime, AB iš dalies polimerizuojasi abiejuose tirpintuvuose. Prileisime, kad I tirpintuve mes turime x dvigubų molekulių sulig reakcija $(AB)_2 \rightleftarrows 2AB$. Pažymėję visą paprastų molekulių koncentraciją ženklu c_1, paprastų molekulių šitame tirpintuve turėsime $c_1 - x$. Taikydami šitai polimerizacijos reakcijai veikiančiųjų masių dėsnį, gausme:

$$K_1 = \frac{(c_1 - x)^2}{x}.$$

Pažymėję paprastų molekulių koncentraciją II tirpintuve ženklu y, dvigubų molekulių koncentracija tame tirpintuve bus $c_2 - y$, jeigu ženklu c_2 pažymėsime visą dvigubų molekulių koncentraciją. Taikydami veikiančiųjų masių dėsnį ir antrajam tirpintuvui, turėsime:

$$K_2 = \frac{c_2 - y}{y^2}.$$

Antrą vertus, taikydami Nernsto praplėstą padalinimo dėsnį tokiam atsitikimui, mes turėsime paprastoms molekulėms abiejuose tirpintuvuose $\frac{c_1 - x}{y} = k_1$, o dviguboms molekulėms $\frac{x}{c_2 - y} = k_2$.

Iš paskutinių dviejų padalinimo lygčių seka:

$$\frac{x}{y} = \frac{c_2 - y}{c_1 - x} k_1 \cdot k_2 \text{ arba } \frac{y}{x} = \frac{c_1 - x}{c_2 - y} \cdot \frac{1}{k_1 \cdot k_2}.$$

Iš pirmosios masių dėsnio ir pirmosios padalinimo dėsnio lygčių eina:

$$y = \frac{c_1 - x}{k_1} \text{ ir } x = \frac{(c_1 - x)^2}{k_1}. \text{ Taigi } \frac{y}{x} = \frac{(c_1 - x)K_1}{k_1 (c_1 - x)^2} = \frac{K_1}{k_1 (c_1 - x)} =$$

$$= \frac{1}{k_1 k_2} \cdot \frac{c_1 - x}{c_2 - y} \text{ arba } \frac{(c_1 - x)^2}{c_2 - y} = K_1 k_2 = K.$$

Čia gautą santykį galime suprastinti, jeigu viename iš dviejų tirpintuvų, sakysime, pirmame, bus maža dvigubų molekulių, sulyginti su paprastomis molekulėmis, o antrame tirpintuve bus maža paprastų molekulių, sulyginti su dvigubomis molekulėmis. Tad viršuj duotame santyky x ir y galima atmesti, kaipo mažus dydžius, sulyginti su c_1 ir c_2 ir tada mes

gauname jau mums žinomą santykį $\frac{c_1^2}{c_2} = K$, kuris galioja tokiam atstikimui, kada tos pačios rūšies molekulė viename tirpintuve yra dviguba, o antrame — paprasta. Tokį atsitikimą mes turime, kada benzojinė rūkštis arba acto rūkštis pasidalina tarp benzolo ir vandens. Benzole mes turime daugiausia dvigubas abiejų rūkščių molekules ir labai maža paprastų molekulių ir ionų, o vandeny mes turime daugiausia paprastas molekules ir labai maža ionų dėl silpnos elektrolitinės disocijacijos ir labai maža dvigubų molekulių. Taigi kaip tiktai šitoms dviem rūkštims tinka čia padaryta išvada dėl jų pasidalinimo tarp benzolo ir vandens. Šita išvada patikrinta Nersto bandymais dėl acto rūkšties ir fenolo, padalinant tas medžiagas tarp vandens ir benzolo.

Šitie bandymai atlikti su Beckmano aparatu tirpintuvo stingimo temperatūros depresijai nustatyti. Nernsto buvo paimta 5,075 gr. destiliuoto vandens ir ant to vandens užpiltas benzolo masės 31,5 gr. sluoksnis. Beckmano termometru Nernstas nustatė benzolo stingimo temperatūrą tokiomis sąlygomis ir rado ją 5,9°C. (reikia turėti galvoje, kad, turint benzolo sluoksnį viršum vandens sluoksnio, maža benzolo dalis pereis į vandenį, taip pat maža vandens dalis pereis į benzolą. Taigi viršuj nurodyta stingimo temperatūra liečia drėgną benzolą).

Kita eksperimentų eilė buvo Nernsto atlikta, pridedant prie viršuj nurodyto heterogeninio mišinio iš eilės įvairius acto rūkšties kiekius ir tokiomis sąlygomis nustatant benzolo stingimo temperatūrą, o iš tos stingimo temperatūros, sulyginant su drėgno benzolo stingimo temperatūra, apskaitant stingimo temperatūros depresiją dT.

Trečia eksperimentų eilė buvo Nernsto atlikta, paėmus Beckmano vamzdyje tik drėgną benzolą, pridedant prie šito drėgno benzolo iš eilės įvairius, bet žinomus, acto rūkšties kiekius ir nustatant tokiomis sąlygomis stingimo temperatūros depresiją dT.

Sulygindami šitas paskutines depresijas su antros eilės eksperimentų depresijomis, galima buvo nustatyti acto rūkšties koncentracijas benzole antros eilės eksperimentų ir, vadinasi, koncentraciją acto rūkšties c_1 vandeny šitos eilės eks-

perimentų, kaipo c_1 = visa CH_3COOH koncentracija — c_2 (c_2 čia reiškia acto rūkšties koncentraciją trečios eilės eksperimentų). Tokiu būdu nustatyta ši Nernsto lentelė.

dT	c_2	c_1	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1^2}{c_2}$
0,075°	0,043	0,245	5,7	1,40
0,120°	0,071	0,314	4,4	1,39
0,158°	0,094	0,375	4,0	1,49
0,240	0,149	0,500	3,4	1,67

Šitoje lentelėje dT reiškia trečiosios eksperimentų eilės benzolo stingimo temperatūros depresiją. Lentelė rodo, kad santykis $\frac{c_1}{c_2}$ nėra pastovus, tuo tarpu kai santykis $\frac{c_1^2}{c_2}$, išėmus tik paskutinę eilę, kur mes turime itin stiprius tirpalus, yra pakankamai pastovus.

Padalinimo dėsniu galima pasinaudoti hidrolizės laipsniui nustatyti. Jeigu mes turime 1 gr. mol. anilino chlorido $C_6H_5NH_2 . HCl$ tūryje vandens v, tai, pažymėjus hidrolizės laipsnį ženklu x, laisvo anilino koncentracija bus $\frac{x}{v}$. Užpylus ant šito vandens tirpalo benzolą ir gerai sumaišius, anilinas pasidalins tarp benzolo ir vandens. Atskyrę benzolo sluoksnį nuo vandens, mes galime atskirame stikle į šitą benzolą varyti sausus HCl garus. Tokiu būdu mes gausime druską $C_6H_5NH_2 . HCl$. Išgarinę visą benzolą, šitą druską atsversime ir iš druskos kiekio apskaitysime anilino kiekį, kuris perėjo į benzolą iš vandens. Atskiru eksperimentu mes galime nustatyti padalinimo koeficijentą anilinui dėl vandens ir benzolo. Pažymėsime šitą padalinimo koeficijentą ženklu

$$k = \frac{\text{koncentrac. anilino benzole}}{\text{koncentrac. anilino vandeny}} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Iš čia surasime laisvo anilino koncentraciją vandeny, būtent, $c_2 = \frac{c_1}{k}$. Hidrolizės laipsnis bus $x = \frac{c_2}{C}$ (čia C reiškia viso esamo vandeny druskos pavidalu anilino koncentraciją, kuri, koncentracija, mums žinoma, nes mes vandeny tirpiname žinomą anilino druskos kiekį).

Galiausiai pasirėmę padalinimo dėsniu, išspręsime klausimą, kaip tiksliau su tam tikru tirpintuvo kiekiu ekstraguoti iš bet

kurio mišinio, sakysime, riebalus, ar pridedant prie to mišinio išsyk visą tirpintuvą, ar pridedant porcijomis. Klausimas labai svarbus technikai, kuri visuomet turi elgtis taip, kad gautų kiek galima daugiau su kiek galima mažesniu medžiagos kiekiu.

Jeigu mes turime dvi skystas fazes ir viena iš tų fazių tirpinio atžvilgiu yra soti, tai tirpinio koncentracija šitoje fazėje bus tirpinio tirpingumas s_1 šitame skystime. Tad, eidami padalinimo dėsniu, mes turime $\frac{s_1}{c_2} = \text{constant}$. c_2 čia yra tirpinio koncentracija antrame tirpintuve. Taigi išeina, kad $c_2 = \text{constant}$. Bet tai reiškia, kad ir antras tirpintuvas yra sotus tirpinio atžvilgiu. Vadinasi, $c_2 = s_2 =$ tirpinio tirpingumas antrame tirpintuve. Tokiu būdu, einant padalinimo dėsniu, $\frac{s_1}{s_2} = \frac{c_1}{c_2}$. Vadinasi, nustatę padalinimo koeficijentą bet kurioms koncentracijoms, mes žinosime to paties tirpinio tirpingumo santykius dviejuose tirpintuvuose.

Paimsime dabar kokią nors organinę medžiagą, ištirpintą vandeny. Tegu tos medžiagos tirpingumas benzole yra dusyk didesnis kaip vandeny. Taigi mes ekstraguosime šitą medžiagą benzolu. Tegu mes turime 1 litrą medžiagos tirpalo vandeny ir 1 litrą benzolo. Jeigu mes ant tirpalo užpilsime visą savo benzolą, tai vandeny pasiliks ⅓ medžiagos, o benzolas ištrauks ⅔ tos medžiagos. Bet jeigu mes prie vandens tirpalo pridėsime iš pradžios tik ½ litro benzolo, tai priėmę, kad tas benzolas ekstraguos x medžiagos dalį ir kad medžiagos koncentracija vandeny buvo A, vandeny tos medžiagos pasiliks A—x ir todėl, eidami padalinimo dėsniu, mes turėsime tokius santykius:

$$\frac{\frac{x}{1/2}}{A-x} = \frac{2x}{A-x} = 2$$

iš kur seka $2x = 2A - 2x$ arba $4x = 2A$, arba $x = \frac{A}{2}$. Vadinasi, su ½ litro benzolo mes ekstraguosime iš vandens pusę medžiagos. Aišku, kad užpylę ant vandens tirpalo su likusia medžiagos puse antrą benzolo litro pusę, mes vėl išimsime iš vandens pusės pusę, t. y. ¼ medžiagos dalį. Taigi, užpylę iš pradžios ant vandens tirpalo ½ litro benzolo, mes ištrauksime

½ medžiagos ir antrą kartą užpylę kitą benzolo pusę, ištrauksime ¼ medžiagos, vadinasi iš viso ištrauksime ¾ medžiagos, tuo tarpu kai užpylę išsyk visą litrą benzolo ant vandens tirpalo, ištrauksime tik ⅔ medžiagos. Vadinasi, naudingiau ekstraguoti pridedant ekstraguojančios medžiagos mažomis porcijomis. Bet tai reiškia daugiau laiko, o laikas — pinigai. Todėl praktikoje kiekvienu atsitikimu, remiantis padalinimo dėsniu, galima iš anksto nustatyti, kokio didumo porcijomis patogiausia ekstraguoti.

Pereidami prie heterogeninės „skystai kietos" pusiausviros paprasčiausią atsitikimą mes turėsime, kada sotus druskos tirpalas bus kontakte su kieta kristališka druska. Žiūrėdami į šitą pusiausvirą kinetinės teorijos žvilgsniu mes galime kalbėti apie tirpimo greitumą (perėjimas iš kieto stovio į ištirpintą stovį) ir apie greitumą kristalizacijos (perėjimas iš skysto ištirpinto stovio į kietą kristališką stovį). Pusiausvira bus tada, kada šitie du greitumai bus lygūs. Žiūrėdami į tirpimą kaipo į reakciją $A_{kietas} \rightleftarrows A_{skystas}$ mes, samprotaudami kinetiškai prieisime prie veikiančiųjų masių dėsnio tokioje formoje: $\frac{[A_{sk}]}{[A_k]} = \text{constant.}$ Čia skliaustais pažymėtos koncentracijos medžiagos skystoje ir kietoje būklėse. Bet $[A_k]$ yra pastovus dydis, nes tai yra koncentracija kietos fazės, t. y. kondensuotos sistemos. Taigi šita lygtis gali būti parašyta taip: $[A_{sk}] = \text{constant.} = s$. Vadinasi, nuolatine temperatūra ir nuolatiniu spaudimu koncentracija druskos tirpale kontakte su kieta druska yra pastovus dydis. Tasai dydis vadinasi druskos tirpingumu ir žymimas ženklu s. Taigi tarp tirpingumo ir sočių garų spaudimo mes turime analogiją. Jeigu tam tikrais atsitikimais parcialinį medžiagos garų spaudimą mes laikome tos medžiagos aktingos masės matu, tai taip pat mes galime laikyti medžiagos tirpingumą jos aktingos masės matu. Termodinamikoje (žiūr. 3 §, 58 pusl., ir 5 §, 100—101 pusl.) parodyta, kaip galima remiantis medžiagos tirpingumu surasti medžiagos molekulinis svoris, lygiai taip pat, kaip nustatomas molekulinis svoris remiantis sočių garų spaudimu.

Į heterogeninę pusiausvirą „kieta druska — sotus tirpalas" galima pažvelgti ir padalinimo dėsnio žvilgsniu. Tasai dėsnis sako, kad santykis tos pačios komponentos koncentracijų dvie-

jose fazėse pusiausviroje yra pastovus dydis. Taigi skystoje fazėje koncentracija bus identiška su tirpingumu, o kietoje fazėje ta koncentracija yra lygi vienetui (mes čia kalbame apie pasidalinimą komponentos sakysime NaCl tarp skystos fazės ir kietos fazės).

Bet mes žinome, kad druskos tirpdamos ionizuojasi ir todėl kalbėdami apie „kietai skystą" pusiausvirą mes turėtumėm parašyti reakciją taip: $NaCl_{kietas} \rightleftarrows NaCl_{skystas} \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$. Šitai pusiausvirai galioja lygtis: $\frac{[Na^{\cdot}]\,[Cl']}{[NaCl]} = \text{constant.}$, arba $[Na^{\cdot}]\,[Cl'] = K$, nes [NaCl] skystoje būklėje, kada mes turime sotų tirpalą, yra pastovus dydis. Taigi išeina, kad sotiems druskų tirpalams jonų koncentracijų sandauga yra pastovus dydis. Šita sandauga, einant Nernsto pasiūlymu, vadinasi tirpingumo sandauga arba joninė sandauga iš analogijos su jonine sandauga $[H^{\cdot}]\,[OH'] = K_w$. Ant kiek mes turime reikalo su sočiu vienos druskos tirpalu tai šita joninė sandauga yra pastovus dydis gerai ir pusėtinai tirpstančioms druskoms arba bazėms, arba rūkštims. Bet jeigu mes prie tokio sotaus tirpalo pridėsime kitos druskos, sakysime su bendru anionu, pavyzdžiui prie sotaus NaCl tirpalo pridėsime KCl tirpalo, tai mes padidinsime [Cl'] ir kadangi sandauga $[Na^{\cdot}]\,[Cl']$ turi pasilikti pastovi, tai atatinkamai turės sumažėti $[Na^{\cdot}]$. Bet tai galima tiktai susijungus daliai pridėtų Cl' su $Na^{\cdot}$ ir susidarius tam tikram kiekiui nedisocijuoto NaCl. Bet tirpalas sotus NaCl atžvilgiu. Vadinasi, šita nedisocijuota dalis turi iškristi kietos kristališkos druskos pavidale. Taip ir yra kol mes pridedame labai mažus kiekius kitos druskos vistiek ar su bendru anionu ar su bendru kationu. Bet pridedant kiek žymesnius kiekius mes keičiame tirpintuvo prigimtį ir tuo pačiu keičiame druskos tirpingumą. Vadinasi tokiomis sąlygomis [NaCl] jau nebebus pastovus dydis ir todėl ir joninė sandauga $[Na^{\cdot}]\,[Cl']$ irgi nebebus pastovus dydis.

Bet Nernstas eksperimentais įrodė, kad blogai tirpstančioms druskoms šita joninė sandauga pasilieka pastovus dydis pridedant žymius kiekius kitos druskos su bendru kationu ar su bendru anionu.

Kaipo pavyzdį paimsime AgCl. Šita druska labai mažai tetirpsta vandeny, jos tirpingumas vandeny yra lygus $1{,}2 \cdot 10^{-5}$

(vadinasi, apie 1 gr. mol. ant 100.000 litrų vandens). Kadangi tos druskos tirpale koncentracija yra labai maža, tai mes galime laikyti ją visiškai disocijuota ir todėl mes čia turime lygtį: $AgCl_k \rightleftarrows AgCl_{sk} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl'$ ir veikiančiųjų masių dėsnis šitai ionizacijai atrodo taip: $[Ag^{\cdot}]\ [Cl'] = \text{constant.} = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$. Tai ir yra AgCl tirpingumo sandauga arba ionizacijos sandauga. Vandeny mes turime ekvivalentingus sidabro ir chloro ionų kiekius[1]). Taigi šitos druskos tirpingumas vandeny bus lygus sidabro ionų arba chloro ionų koncentracijai. Todėl tas tirpingumas bus lygus: $\sqrt{1{,}5 \cdot 10^{-10}} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$.

Bet jeigu mes prie AgCl tirpalo (o tasai tirpalas kontakte su kietu AgCl bus visuomet sotus) pridėsime KCl tirpalą, tai tuo būdu mes padidinsime Cl ionų koncentraciją. Kadangi pridedant neperdidelius kiekius KCl tirpintuvo prigimtis nepasi keis, tai dalis AgCl iškris pavidale kietos druskos iš tirpalo, todėl kad padidinus $[Cl']$ ioninę sandaugą $[Ag^{\cdot}]\ [Cl']$ gali pasilikti pastovi tik atatinkamai sumažėjus $[Ag^{\cdot}]$, o tai gali atsitikti tiktai susijungus daliai $Ag^{\cdot}$ su Cl' ir iškritus susidariusiai tokiu būdu nedisocijuotai druskai AgCl, nes tirpalas sotus šitos druskos žvilgsniu. Tas pats atsitiks, jeigu mes pridėsime prie AgCl tirpalo, sakysime, $AgNO_3$, t. y. druskos su bendru kationu. Taigi ir vienu ir kitu atsitikimu AgCl tirpingumas vandeny mažėja (kada žymiai pridedame kitos druskos gali atsitikti ir taip kad tas tirpingumas ims didėti). Bet ioninė sandauga pasilieka tokia pat kaip tyrame vandeny. Todėl nustačius, sakysime, ioninę sandaugą dėl AgCl KCl tirpale ir išrovę iš tos sandaugos kvadratinę šaknį mes surasime AgCl tirpingumą tyrame vandeny (žiūr. paaiškinimą anksčiau).

Iš Nernsto darbų duosime čia dvi lenteles, iš kurių matyti, kaip keičiasi sidabro acetato CH_3COOAg tirpingumas pridedant Na-acetato ir sidabro nitrato (pirmuoju atveju bendras anionas, o antruoju atveju bendras kationas)

Tirpingumas gr. mol. CH_3COOAg 1 litre	Pridėta gr. mol. CH_3COONa
0,0603	0
0,0392	0,061
0,0282	0,119
0,0208	0,230

[1]) t. y. $[Ag^{\cdot}] = [Cl']$.

Tirpingumas gr. mol. CH_3COOAg 1 litre	Pridėta gr. mol. $AgNO_3$
0,0603	0
0,0417	0,061
0,0341	0,119
0,0195	0,230

Taigi mes matome, kad ir vienu ir antru atveju tirpingumas silpnai tirpstančio sidabro acetato smarkiai puola.

Parodysime dabar, kaip elektrometriniu metodu galima lengvai surasti blogai tirpstančios druskos tirpingumą vandeny. Sudarysime tokią galvaninę celę:

$$Ag \left| \frac{AgNO_3}{\frac{N}{100}} \right| \text{sotus tirpalas } NH_4NO_3 \left| \frac{N}{10}KClAgCl \right| Ag$$

Čia mes turime koncentracijos celę (žiūr. „Termodinamiką“, 8 §, 190—191 puslap.), nes koncentracija sidabro ionų sidabro nitrato tirpale yra žymiai didesnė kaip koncentracija sidabro ionų AgCl tirpale. Kad susidarytų sotus AgCl tirpalas, pakanka pridėti prie 0,1N KCl tirpalo keletą lašų $AgNO_3$. Taigi sidabras ionizuosis ten, kur jis yra kontakte su KCl tirpalu, ir deionizuosis ten, kur jis yra kontakte su $AgNO_3$. Vadinasi, elektrodas iš dešinės pusės bus užtaisytas neigiamai, o iš kairės pusės teigiamai, ir teigiama srovė, sujungus vielą abudu elektrodus, eis per vielą iš kairės į dešinę pusę, o pačioje celėje iš dešinės į kairę pusę. Elektrovaromoji šitos koncentracijos celės jėga yra $E = 0{,}058 \lg \frac{c_1}{c_2}$ temperatūra 25° C. Čia c_1 reiškia $Ag^{\cdot}$ koncentraciją sidabro nitrato tirpale, o c_2 $Ag^{\cdot}$ koncentraciją tirpale KCl + AgCl (šita $Ag^{\cdot}$ koncentracija, kaip jau anksčiau išaiškinta, yra mažesnė kaip $Ag^{\cdot}$ koncentracija vandeny). Bet koncentracija $Ag^{\cdot}$ $\frac{N}{100}$ $AgNO_3$ tirpale yra lygi 0,01, nes tokiam tirpale sidabro nitratas yra visiškai disocijuotas. Taigi mes turime: $E = 0{,}391 = 0{,}058 \lg \frac{0{,}01}{c_2}$ Čia 0,391 yra elektrovaromoji jėga voltais šitos koncentracijos celės. Kad prašalinus potencialą kontakto vietoje $AgNO_3$ ir KCl tarp jų įterptas sotus NH_4NO_3 tirpalas. Taigi iš šitos lyg-

ties mes randame: $\lg c_2 = \lg 0{,}01 - \frac{0{,}391}{0{,}058} = -8{,}74$. Taigi $c_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$. Tai tiek mes turime gramionų sidabro skaitant litrui tirpale KCl + AgCl. Kadangi šitame tirpale chloro ionai nuo AgCl sudaro labai mažą dalį tų Cl ionų, kurie pareina nuo KCl, tai mes galime nesiskaityti su Cl ionais nuo AgCl ir paimti tokią Cl ionų koncentraciją, kuri atitinka 0,1N KCl tirpalą. Bet 0,1N KCl tirpalas yra disocijuotas iki 85%. Taigi $C_{Cl'}$ (Cl ionų koncentracija) šitam tirpalui yra lygi 0,085. Vadinasi, tirpingumo sandauga arba ioninė sandauga druskai AgCl yra šituo atveju

$$1{,}8 \cdot 10^{-9} \cdot 0{,}085 = 1{,}5 \cdot 10^{-10}.$$

Bet tokia pat tirpingumo sandauga dėl AgCl bus ir tyrame vandeny. Todėl AgCl tirpingumas vandeny, kaip jau anksčiau išaiškinta, yra lygus $\sqrt{1{,}5 \cdot 10^{-10}} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$. Šituo elektrometriniu būdu daug lengviau ir daug greičiau galima nustatyti blogai tirpstančios druskos tirpingumą, negu kitais fiziškai-chemiškais metodais.

Kad dar labiau pabrėžti šitos ioninės sandaugos reikšmę, paimsime reakciją AgCl + KJ $\rightleftarrows$ AgJ + KCl. Reakcija čia eina taip, kaip parašyta: jodas išspaudžia Cl. Bet klausimas, kiek pasiliks Cl ir J pusiausviroje. Iš pradžios mes turime labai maža Cl ionų koncentraciją (AgCl tirpsta labai mažai) ir žymiai didesnę J ionų koncentraciją (KJ tirpsta labai gerai). Bet ir druskai AgCl ir druskai AgJ galioja ioninės sandaugos dėsnis. Vadinasi, mes turime: $[Ag^{\cdot}][Cl'] = L_{AgCl}$ ir $[Ag^{\cdot}][J'] = L_{AgJ}$. Padalinę pirmąją lygtį į antrąją mes gausime: $\frac{[Cl']}{[J']} = \frac{L_{AgCl}}{L_{AgJ}} = K$. Vadinasi, reakcija eis viršum parašyta prasme patol, pakol Cl ir J ionų koncentracijų santykis pasidarys lygus AgCl ir AgJ tirpingumų santykiui. Bet tirpingumas $AgCl = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$, o tirpingumas $AgJ = 0{,}97 \cdot 10^{-8}$. Taigi $\frac{L_{AgCl}}{L_{AgJ}} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-5}}{0{,}97 \cdot 10^{-8}} = 1{,}2 \cdot 10^{3}$. Vadinasi, reakcija sustos tada, kada koncentracija Cl ionų pasidarys 1200 sykių didesnė kaip koncentracija J ionų. Tai reiškia, kad praktiškai imant reakcija eis ligi galo, taip kad pasiliks tik labai mažas kiekis J ionų.

Paimsime dabar jau senai žinomą heterogeninę pusiausvirą $BaCO_3 + K_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + K_2CO_3$. Čia mes turime kie-

tame stovyje labai mažai tirpstančias druskas $BaCO_3$ ir $BaSO_4$ ir gerai tirpstančias druskas K_2SO_4 ir K_2CO_3. Šitą reakciją mes galime parašyti ionais taip:

$$BaCO_3 + Ba^{\cdot\cdot} + CO''_3 + K^{\cdot} + K^{\cdot} + SO''_4 \rightleftarrows BaSO_4 + Ba^{\cdot\cdot} + SO''_4 + K^{\cdot} + K^{\cdot} + CO''_3.$$

Bet anionus CO_3'' ir So_4'' pareinančius nuo $BaCO_3$ ir nuo $BaSO_4$, lygiai kaip ir kationus $Ba^{\cdot\cdot}$ mes galime atmesti kaip labai mažus dydžius, nes abidvi šitos druskos labai mažai tetirpsta vandeny. Tokiomis sąlygomis ir darant kitus sutrumpinimus mes šitą pusiausvirą galime išreikšti tokia lygtimi: $BaCO_3 + SO''_4 \rightleftarrows BaSO_4 + CO''_3$*). Taikindami tokiai reakcijai veikiančiųjų masių dėsnį mes gausime: $K = \frac{[CO''_3]}{[SO''_4]}$ nes kietų fazių koncentracija čia yra lygi vienetui.

Sekanti lentelė patvirtina šitą išvadą.

Pradž. koncentr. SO''_4 (identiška su koncentr. K_2SO_4)	Pradžios koncentr. CO''_3	Pusiausviros koncentr. SO''_4	Pusiausviros koncentr. CO''_3	$\frac{[CO''_3]}{[SO''_4]}$
0,0	3,5	0,719	2,781	3,9
0,0	2,0	0,395	1,605	4,1
0,0	1,0	0,176	0,824	4,6
0,25	3,8	0,843	3,207	3,8
0,25	3,0	0,658	2,592	3,9
0,50	2,0	0,50	2,0	4,0

Parodyta šitoje lentelėje nulinė SO''_4 koncentracija reiškia, kad reakcijos pradžioje mes turime tik $BaSO_4$ ir K_2CO_3 (tiesa, labai mažas $BaSO_4$ kiekis yra vandeny ištirpęs ir jis yra visiškai disocijuotas, bet tos visiškos disocijacijos produktą SO''_4 mes atmetame, nes jis yra labai mažas). Be to, aktinga nedisocijuotų $BaSO_4$ arba $BaCO_3$ masė laikoma čia pastovi kaipo jų koncentracija, arba kaipo kvadratinė šaknis iš tirpingumo sandaugų $\sqrt{Ba'' \cdot CO''_3}$ arba $\sqrt{Ba'' \cdot SO''_4}$. Taigi mes matome, kad čia pusiausvira charakterizuojasi nuolatiniu santykiu $\frac{[CO''_3]}{[SO''_4]} = 4{,}05$. (vidutiniškai).

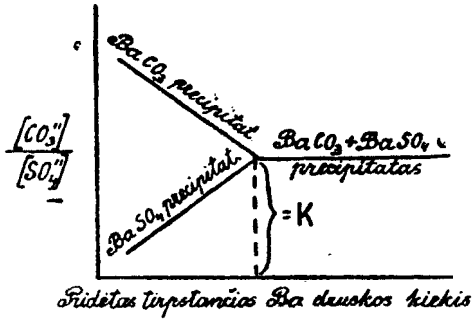
Mes čia prilyginame koncentraciją SO''_4 koncentracijai K_2SO_4 ir koncentraciją CO''_3 koncentracijai K_2CO_3 prileis-

[1]) Parašyti čia anionai SO_4'' ir CO_3'' pareina nuo gerai tirpstančių druskų K_2SO_4 ir K_2CO_3.

dami visišką tų druskų disocijaciją. Tiksliau būtų priimti domėn tų druskų disocijacijos laipsnius ir parašyti pusiausviros konstantą taip:

$$\frac{[CO''_3]}{[SO''_4]} = \frac{\alpha_1 [K_2CO_3]}{\alpha_2 [K_2SO_4]}.$$

Tą pačią heterogeninę pusiausvirą mes galime traktuoti ir kitaip, būtent išeidami iš mišinio tirpalų K_2CO_3 ir K_2SO_4 ir pridėdami mažomis porcijomis prie šito mišinio $BaCl_2$. Klausimas, koksai gi čia kritulis susidarys, ar $BaCO_3$ ar $BaSO_4$, ar jiedu abudu? Pusiausvirai galioja $\frac{[CO''_3]}{[SO''_4]}$ = constant. Jeigu mišinyje $[CO''_3]$ yra didesnė negu pusiausviros padėtyje, tai pridedant $BaCl_2$ reakcija eis ta linkme, kad nusistatytų pu-



2 pieš.

siausviros santykis, t. y. $[CO''_3]$ mažės, vadinasi susidarys kritulis $BaCO_3$. Jeigu mišinyje $[SO''_4]$ bus didesnė negu pusiausviros padėtyje, tai pridedant $BaCl_2$ susidarys kritulis $BaSO_4$ kol bus pasiektas pusiausviros santykis $\frac{[CO''_3]}{[SO''_4]}$. Galiausiai, jeigu mes turime tokį tirpalų K_2CO_3 ir K_2SO_4 mišinį, kuris atatinka santykį $\frac{[CO''_3]}{[SO''_4]}$ pusiausviroje, tai pridedant prie tokio mišinio $BaCl_2$ iškris abidvi druskos $BaCO_3$ ir $BaSO_4$ ekvivalentingais santykiais.

2 piešinio diagrama atvaizduoja šituos santykius grafiškai. Mes čia abscisėmis atidedame kiekius pridedamo $BaCl_2$, o ordinatomis santykį $\frac{[CO''_3}{[SO''_4}$, kuris yra lygus nuliui koordinatų

pradžioje, nes čia mes turime tiktai K_2SO_4 tirpalą, ir be galo didelis ordinatos gale, nes čia mes turime tiktai K_2CO_3 tirpalą. Iš diagramos mes matome, kad pridedant $BaCl_2$ ir esant tirpale pertekliui K_2CO_3 iš pradžios iškrinta $BaCO_3$, bet šito kritulio kiekis mažėja. Tuo pačiu laiku kritulio $BaSO_4$ kiekis didėja taip, kad galop pasiekiama tokia padėtis, kurioje abidvi tos druskos iškrinta ekvivalentingais santykiais. Šita padėtis pažymėta diagramos ordinatoje K ir atatinka pusiausviros santyki $\frac{[CO''_3]}{[SO''_4]}$. Tolimesnis prie mišinio $BaCl_2$ pridėjimas šito santykio nebekeičia, nes dabar visą laiką iškrinta abidvi druskos $BaCO_3$ ir $BaSO_4$ ekvivalenčiais santykiais. Taigi pridedant prie mišinio $K_2SO_4 + K_2CO_3$ bet kurios tirpstančios Ba druskos iškrinta iš pradžios ne mažiau tirpstanti druska, kaip galima manyti, bet ta druska, kurios anionai yra didesniame kieky negu atatinka pusiausviros santykį ir tik tada, kada tas pusiausviros santykis bus pasiektas, krinta abidvi mažai tirpstančios druskos ekvivalenčiais santykiais. Panašius santykius mes turime ir reakcijoje: $PbSO_{4\,\text{kietas}} + 2NaJ \rightleftarrows PbJ_{2\,\text{kietas}} + Na_2SO_4$, kuri reakcija yra nuodugniai ištirta Findlay'o.

Heterogeninės pusiausviros teorija ypatingai plačiai taikoma analitinės chemijos reakcijoms, kurios veda prie kritulių susidarymo. Dažnai tos ar kitos komponentos kiekis nustatomas išmetant šitą komponentą kritulio pavidale. Pavyzdžiui, jeigu mes turime bet kurio halido tirpalą, tai pridedant sidabro nitrato mes išmesime halogeną sidabro halido pavidalu. Tuo remiasi Mohro metodas chloro kiekiui nustatyti. Chlorido tirpalas titruojamas sidabro nitratu vartojant 2—3 lašus Kr_2CrO_4 tirpalo indikatorium. Iš pradžios pridedamas $AgNO_3$ sudaro tik krituli AgCl ir taip dalykai eina kol praktiškai visas Cl bus prašalintas kritulio pavidalu ir tik tada $AgNO_3$ sudaro raudonai oranžinės spalvos krituli Ag_2CrO_4, kuris irgi yra mažai tirpstanti druska.

Abiejų šitų mažai tirpstančių druskų tirpingumo sandaugos arba ioninės sandaugos yra:

1) $[Ag^{\cdot}]^2 . [CrO''_4] = 2{,}89 . 10^{-6}$,

21) $[Ag^{\cdot}] . [Cl'] = 1{,}50 . 10^{-10}$.

Iš čia seka:

$$\frac{[CrO''_4]}{[Cl']^2} = \frac{2{,}89 \cdot 10^{-8}}{(1{,}50 \cdot 10^{-10})^2} \text{ arba } \frac{[CrO''_4]}{[Cl']} = \frac{2{,}89 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-5}}{2{,}25 \cdot 10^{-20}} = 1{,}5 \cdot 10^7.$$

Čia [Cl'] reiškia Cl ionų koncentraciją sočiame AgCl vandens tirpale, kuri yra lygi, kaip jau mes matėme, $1{,}2 \cdot 10^{-5}$. Taigi pridedant prie chlorido tirpalo sidabro nitrato raudonai oranžinė Ag_2CrO_4 kritulio spalva pasirodys tik tada, kada $[CrO''_4]$ pasidarys 15 milijonų sykių didesnė kaip Cl ionų koncentracija. Vadinasi, praktiškai chromato kritulis susidarys tik tada, kada tirpale pasiliks tik neapčiuopiami chloro ionų pėdsakai, ypač atsižvelgiant į tai, kad kalio chromato tepridėta labai maža.

Kokybinės analizės srityje metalai atskiriami vieni nuo kitų veikiant jų druskas rūkščių arba šarminių H_2S tirpalu. Toksai perskyrimas galimas todėl, kad metalų sulfidai pasižymi aplamai mažu tirpingumu ir, be to, tas tirpingumas nevienodas įvairiems metalams. Remiantis šituo tirpingumu sunkesnius metalus galima padalinti į dvi grupes: 1-ji grupė: As, Sb, Sn, Pb, Cu, Hg, Bi ir Cd, o antroji: Ni, Co, Zn, Mn, Fe. Pirmosios grupės sulfidai pasižymi labai mažu tirpingumu, o antrosios grupės sulfidai yra tirpingesni.

Kas bus, jeigu mes abiejų grupių metalų druskų mišinį paveiksime sočiu H_2S tirpalu, prie kurio pridėta rūkšties, sakysime HCl. H_2S yra silpna rūkštis ir jos disocijacijos konstanta $k = \frac{[H^{\cdot}]^2 \cdot [S'']}{[H_2S]}$ yra labai mažas dydis. Jeigu mes prie H_2S tirpalo pridėsime bet kurios stiprios rūkšties, tai mes tuo būdu padidinsime $[H^{\cdot}]$ ir atatinkamai sumažinsime [S"]. Vienu žodžiu rūkštus H_2S tirpalas turi dar mažiau [S"] negu tirpalas H_2S vandeny. Antra vertus, bet kuriam mažai tirpstančiam metalo sulfidui galioja ioninės sandaugos dėsnis: $[Me^{\cdot\cdot}]\,[S''] = \text{constant}$. Pridėję rūkštaus H_2S tirpalo, mes padidinsime [S"] tiek, kad ioninė arba tirpingumo sandauga pirmosios grupės metalų bus peržengta, tuo tarpu kaip ta pati sandauga antrosios grupės metalams bus dar nepasiekta (pridėtas labai mažas kiekis S" ionų bus jau per didelis dėl pirmosios metalų grupės, bet dar per mažas dėl antrosios metalų grupės). Todėl pirmosios grupės metalai tokiomis sąlygomis iškris iš tirpalo sulfidų pavidale, o antrosios grupės metalai pasiliks tirpale. Atskyrus kritulį nuo tirpalo prie tirpalo mes ga-

lime pridėti šarminio H_2S tirpalo, kitaip sakant, galime pridėti druskos $(NH_4)_2S$ tirpalo. Kadangi amonio sulfidas yra druska, todėl jis yra daug smarkiau disocijuotas negu H_2S. Vadinasi, pridėdami amonio sulfido tirpalo, mes pridėsime daug daugiau S'' ionų ir tokiu būdu peržengsime antrosios grupės metalų tirpingumo sandaugą. Taigi tokiomis sąlygomis antrosios grupės metalai iškris sulfidų pavidale. Aišku, kad turėdami abiejų grupių metalų mišinį ir pridėdami prie to mišinio amonio sulfido (kitaip sakant, šarminio H_2S tirpalo), mes peržengsime abiejų grupių metalų tirpingumo sandaugą ir todėl išmesime juos visus iš tirpalo sulfidų pavidalu, bet jų neperskirsime.

Tie patys sumetimai galioja ir tada, kada mums reikia ištirpinti blogai tirpstančius metalų sulfidus. Jeigu mes tokį blogai tirpstantį sulfidą apipilsime, sakysime HCl rūkštimi, tai mes tuo būdu padidinsime tirpale $[H^{\cdot}]$. Bet mes tirpale turime, nors ir labai mažai, metalo sulfido MeS, kuriam galioja dėsnis: $[Me^{\cdot\cdot}]\,[S'']$ = constant. Padidinus $[H^{\cdot}]$ dalis jo susijungs su $[S'']$, nes, kaip jau mes pabrėžėme H_2S disocijacijos konstanta yra labai mažas dydis. Taigi sandauga $[Me^{\cdot\cdot}]\,[S'']$ sumažės ir jai atstatyti dalis kieto sulfido turės ištirpti, ir šitas procesas tęsis patol, pakol visas sulfidas ištirps. Taigi šita tirpingumo sandauga visų pirma ir nulemia, ar ištirps tas ar kitas sulfidas rūkštyje, t. y. akivaizdoje tam tikros vandenilio ionų koncentracijos. Pavyzdžiui, iš visų sulfidų mažiausiu tirpingumu pasižymi HgS ir todėl pridedant net ir stiprios HCl rūkšties negalima šis sulfidas ištirpinti. Tenka dar kelti temperatūra, atsižvelgiant į tai, kad druskų dauguma tirpsta geriau aukštesnėmis temperatūromis. Taigi turint reikalo su labai mažai tetirpstančiais sulfidais, reikia vartoti kiek galima stipresnes rūkštis ir veikti prie aukštesnių temperatūrų.

Už vis didesniu tirpingumu iš visų sulfidų pasižymi CdS. Taigi veikiant tirpstančią Cd druską H_2S praskiestame HCl tirpale mes gausime CdS krituli, kuris ištirps pridėjus daugiau HCl. Iš viso to aišku, kad antros grupės metalų sulfidai daug lengviau tirps tokiuose tirpaluose, kuriuose yra vandenilio ionai, negu metalų pirmosios grupės sulfidai, todėl kad antrosios grupės metalų sulfidų tirpingumo sandauga yra žymiai didesnė kaip pirmosios grupės.

Aplamai reikia pasakyti, kad bet kuris kritulis, kurio tirpingumas nėra be galo mažas ir kuris turi silpną anioną, tirps tokiame skystime, kuriame yra pakankamai vandenilio ionų. Tokios rūšies yra mažai tirpstantieji karbonatai, sulfidai, cianidai, fosfatai, oksalatai ir hidroksidai, nes visi tie krituliai turi silpnus anionus. Pavyzdžiui, visi hidroksidai tirps rūkštyse dar geriau negu sulfidai arba karbonatai, todėl kad vanduo yra amfoterinis kūnas ir, vadinasi, galima vandenį laikyti silpna rūkštimi su labai maža disocijacijos konstanta, mažesne negu bet kurios kitos silpnos rūkšties. Todėl turėdami, sakysime, suspenduotą vandeny $Al(OH)_3$ ir veikdami šitą suspensiją silpniausia rūkštimi, mes ją sutirpinsime, nes ir labai mažas vandenilio ionų kiekis duos su hydroksilo ionu tokią ioninę sandaugą, kuri peržengs vandens ionizacijos sandaugą $[H^{\cdot}].[OH'] = K_w = 10^{-14}$. Vadinasi, hidroksilo ionai jungsis su vandenilio ionais ir pusiausvira $[Al^{\cdot\cdot\cdot}] . [OH']^3 =$ constant. bus panaikinta. Jai atstatyti dalis kieto $Al(OH)_3$ ištirps, disocijuos, hidroksilo ionai vėl susijungs su vandenilio ionais, vėl pusiausvira bus panaikinta, jai atstatyti vėl ištirps kieto $Al(OH)_3$ dalis, ir šitos reakcijos eis tol, kol ištirps visas $Al(OH)_3$.

Metalų sulfidų pusiausvira vandens tirpaluose nuodugniai išnagrinėta ir paremta atatinkamais bandymais garsaus lenkų chemiko prof. Brunerio ir jo asistento Zawadskio Krakuvos universiteto labaratorijoje. Brunerio teoriją čia trumpai išdėstysime. Jos pagrindan padėta silpna H_2S ionizacija, kuri vyksta dviem laipsniais:

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$$
$$HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S''.$$

Turėdami pusiausviroje kietą metalo sulfidą ir jo labai silpną, bet sotų tirpalą vandeny, mes išreiškiame šitą pusiausvirą tokia lygtimi: $[MeS]_{\text{kietas}} \rightleftarrows [MeS]_{\text{skystas}} \rightleftarrows [Me^{\cdot\cdot}] . [S'']$ = constant. arba $k[MeS] = [Me^{\cdot\cdot}] . [S'']$ (1). Čia [MeS] yra pastovus dydis, nes tai yra sotaus tirpalo koncentracija.

Pirmąjį H_2S ionizacijos arba disocijacijos laipsnį mes galime išreikšti tokia lygtimi: $k_1 [H_2S] = [H^{\cdot}] . [HS']$ (2), o antrąją: $k_2 [HS'] = [H^{\cdot}] . [S'']$ (3).

k_1 ir k_2 yra H_2S pirmojo ir antrojo laipsnių ionizacijos konstantos. Auerbach'as nustatė $k_1 = 0{,}91 . 10^{-7}$, o Knox'as nu-

statė $k_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$. Taigi antroji disocijacijos konstanta yra labai mažas dydis. Vadinasi ionizacija antrame laipsnyje vyksta labai silpnai.

Sudauginę 2 ir 3 lygtis ir padarę reikalingus sutrumpinimus, mes gausime: $[S''] = k_1 k_2 \frac{[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$ (4).

Iš (4) ir (3) lygčių išteka: $k\,[MeS] = [Me^{\cdot\cdot}]\, k_1 k_2 \frac{[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$ arba $\frac{k}{k_1 k_2}[MeS] = \frac{[Me^{\cdot\cdot}]\cdot[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2} = K$ (5). Paskutinė lygtis rodo, kad pasiekus pusiausviros padėtį metalo ionų koncentracija tirpale yra atvirkščiai proporcinga nedisocijuotų H_2S molekulių koncentracijai ir tiesioginiai proporcinga $H^{\cdot}$ ionų koncentracijos antram laipsniui. Šita išvada ir yra tas dėsnis, kuris reguliuoja pusiausvirą tarp kieto metalo sulfido ir jo tirpalo vandeny, kitaip sakant, pusiausvira tarp kieto metalo sulfido ir jo ionų. Ji Brunerio ir Zawadskio patikrinta talio sulfidui $2Tl^{\cdot} + H_2S \rightleftarrows Tl_2S + 2H^{\cdot}$ temperat. 25° C. Bruneris gavo pusėtinai gerą pusiausviros konstantą keisdamas koncentraciją H_2S pakankamai plačiose ribose. Šita pusiausviros konstanta, kaip matyti iš paskutinės lygties, yra proporcinga tirpingumo sandaugai L. Parašysime iš eilės tirpingumo sandaugas ir pusiausviros konstantas 1, 2 ir 3-valenčiams ionams:

$$L_1 = [Me^{\cdot}]^2 \cdot [S'']; K_1 = \frac{[Me^{\cdot}]^2 \cdot [H_2S]}{[H^{\cdot}]^2},$$

$$L_2 = [Me^{\cdot\cdot}] \cdot [S'']; K_2 = \frac{[Me^{\cdot\cdot}] \cdot [H_2S]}{[H^{\cdot}]^2},$$

$$L_3 = [Me^{\cdot\cdot\cdot}]^2 [S'']^3; K_3 = \frac{[Me^{\cdot\cdot\cdot}]^2 [H_2S]^3}{[H^{\cdot}]^6}.$$

Iš lygties K_1 teka: $[Me^{\cdot}]^2 = \frac{K_1[H^{\cdot}]^2}{[H_2S]}$ ir $L_1 = \frac{K_1[H^{\cdot}]^2}{[H_2S]}[S'']$.

Bet kadangi $[S''] = k_1 k_2 \frac{[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$, tai $L_1 = k_1 k_1 \cdot K_1 = 0{,}91 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-15} K_1 = 1{,}092 \cdot 10^{-22} K_1$.

Tokiu pat būdu mes surasime: $L_2 = 1{,}092 \cdot 10^{-29} K_2$ ir $L_3 = (1{,}092)^3 \cdot 10^{-66} K_3$.

Kadangi metalų sulfidai yra labai silpnai tirpstančios medžiagos, tai nustatyti jų tirpingumas chemiškos analizės me-

todais yra gana sunkus dalykas. Bet lengva nustatyti remiantis lygtimi (5) pusiausviros konstantą, nes paėmus žinomas H_2S ir $H^{\cdot}$ koncentracijas galima nustatyti metalo ionų koncentraciją elektrometriškai (žiūr. „Termodinamika"), o jau suradus pusiausviros konstantą K ir pasirėmus viena iš viršuj duotų tirpingumo sandaugos L lygčių, galima apskaityti sulfido tirpingumas arba kitos kurios silpnai tirpstančios druskos tirpingumas.

Sekanti lentelė duoda visos eilės silpnai tirpstančių medžiagų tirpingumo sandaugas, nustatytas arba taip, kaip čia pasakyta, arba tiesiog elektrometrišku metodu, kaip buvo aprašyta dėl AgCl. Duotos čia tirpingumo sandaugos galioja temperatūrai 25°. Greta parodytos pusiausviros konstantos K.

Medžiaga	L	K
AgCl	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	—
AgBr	$4{,}35 \cdot 10^{-13}$	—
AgJ	$1{,}0 \cdot 10^{-16}$	—
$PbSO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	—
MnS	$7 \cdot 10^{-16}$	$6{,}3 \cdot 10^{6}$
FeS	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$	$3{,}4 \cdot 10^{3}$
TlS	$7{,}0 \cdot 10^{-23}$	$6{,}37 \cdot 10^{-1}$
α ZnS	$8{,}5 \cdot 10^{-26}$	$7{,}3—4{,}5 \cdot 10^{-4}$
β ZnS	$1{,}1 \cdot 10^{-24}$	apie 10^{-2}
CdS (iš $CdCl_2$)	$7{,}1 \cdot 10^{-28}$	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$
CdS ((iš $CdSO_4$)	$5{,}1 \cdot 10^{-29}$	$4{,}6 \cdot 10^{-7}$
PbS	$3{,}4 \cdot 10^{-28}$	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$
CuS	$5{,}9—1{,}2 \cdot 10^{-42}$	$5{,}3—1{,}1 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	$3{,}9—1{,}47 \cdot 10^{-50}$	$3{,}6—1{,}35 \cdot 10^{-28}$
HgS	$7{,}7 \cdot 10^{-48}$	$7{,}9 \cdot 10^{-26}$
HgS	$1{,}0 \cdot 10^{-53}$	$9 \cdot 10^{-32}$

Visų pirma šita lentelė rodo, kad kai kuriais atsitikimais išeina tai pačiai medžiagai labai skirtingi dydžiai. Dalykas toks: medžiagos tirpingumas žymiai didėja, mažėjant tos medžiagos dalelėms, kaip tai įrodyta dėl $BaSO_4$. Taigi nagrinėjamai čia pusiausvirai turi didelės reikšmės sudarančių precipitatą dalelių didumas, ir šita prasme reikės dar atlikti nemaža tyrinėjimų analitinės chemijos srityje, kad galutinai išsprendus šitą problemą. Pabrėšime čia dar, kad silpnai tirp-

stančios medžiagos tirpingumas yra lygus kvadratinei šakniai iš tos medžiagos tirpingumo sandaugos tiktai tokiu atsitikimu, kada neturi vietos hidrolizė, vadinasi, kada druska sudaryta iš sulyginti stiprios bazės ir stiprios rūkšties. Tuo tarpu metalų sulfidai iš dalies hidrolizuojami. Tiktai dėl jų mažo tirpingumo galima šitą hidrolizę ignoruoti.

Be to, turėdami labai mažai tirpstančią druską, pav., $BaSO_4$, sudarytą iš sulyginti stiprios bazės ir stiprios rūkšties, mes nesugebėsime jos ištirpinti net ir pridėdami stiprios rūkšties prie tokios druskos suspensijos, nes tokios druskos sandauga yra labai mažas dydis. Vadinasi, pridėdami net ir didelį kiekį $H^{\cdot}$ jonų mes negalėsime priversti šiek tiek žymiau susijungti SO''_4 ir $H^{\cdot}$ jonus ir sudaryti nedisocijuotą H_2SO_4, nes šita rūkštis pati yra stiprus elektrolitas ir gan smarkiai disocijuota.

Pasilieka dar paliesti heterogeninę pusiausvirą „kieta — kieta“ sistema. Tokios pusiausviros pavyzdžiai bus: rombinės ir monoklinės sieros pusiausvira, pilko ir balto alavo pusiausvira, glaubero druskos, dekahidrato ir anhidrito pusiausvira, arba dekahidrato ir heptahidrato pusiausvira, pusiausvira tarp ferito, cementito ir austenito kietame pliene ir panašiai. Pusiausvira tarp dviejų kietų fazių apibrėžiama vadinamu perėjimo tašku. Šitame taške abidvi fazės pasižymi tuo pačiu garų spaudimu, tuo pačiu tirpingumu ir aplamai ta ar kita abiejų fazių komponenta turi pusiausviroje tą patį termodinaminį potencialą. Smulkiau šita heterogeninė pusiausvira išnagrinėta fazių mokslo skyriuje (žiūr. „Termodinamika“ 6 ir 7 §).

8 §.

Heterogeninė pusiausvira elektriškų ir kapiliarinių jėgų įtakoje (koloidų mokslas).

Dispersijos sistemos. Suspensijos ir tirpalai. Grahamo tyrinėjimai. Kristaloidai ir koloidai. Koloidiniai tirpalai. Zoliai ir geliai. Weimarno tyrinėjimai. Įvairūs tos pačios medžiagos dispersijos laipsniai. Koloidinio stovio pažymiai. Dalelių didumas. Ultra-mikroskopo teorija. Koloidinių tirpalų klasifikacija: suspensijos ir suspensoidai, ir emulsijos ir emulsoidai. Koloidinių tirpalų paruošimas. Mechaniškos ir fizinės koloidinių tirpalų savybės: difuzija, dializė, tankumas, klampumas, paviršiaus įtempimas ir Browno judėjimai. Perrino tyrinėjimai ir Avogadro skaičiaus nustatymas. Optiškos savybės: Tyndalio fenomenas. Elektriškos savybės: dalelių elektros įlydžiai. Elektriška endosmozė ir kataforėzė. Chemiškos koloidų savybės. Koloidų koaguliacija ir Schultze-Hardy dėsnis. Koloidų peptizacija. Draudžiamieji koloidai. Koloidų aukso skaičius. Kapiliarinės jėgos ir adsorpcija. Geliai ir jų imbibicija. Techniški koloidų mokslo taikinimai.

Iki šiol aprašyti heterogeninės pusiausviros atsitikimai buvo tokios rūšies, kur mes galėjome ignoruoti gravitacijos, kapiliarinių ir elektriškų jėgų įtaką. Jeigu mes vandeny ar kitam kuriame skystime turime matomas akimi plaukiojančias kietas daleles, tai ir čia mes turime heterogeninę pusiausvirą. Bet šita heterogeninė pusiausvira nėra tokia pastovi, kaip pirmiau aprašyti atsitikimai. Pavyzdžiui, smulkiai sumaltas molis sumaišytas su vandeniu nėra pastovi sistema, nes nors ir pamaži, bet gravitacijos jėgos įtakoje molio dalelės galiausiai susirenka ant indo dugno. Tuo remiasi ir perskyrimas įvairaus didumo molio dalelių molio puodų dirbtuvėje. Tokia

sistema vadinasi mechaniška suspensija. Ir dulkės ore sudaro panašią mechaniską suspensiją. Tų dulkių dalelės gali būti tokios mažos, kad mes jų akimis nematome ir tiktai tamsiame kambaryje įlindus per langinės plyšius šviesos spinduliams ir žiūrint iš šono į tų spindulių taką, mes galime pamatyti dulkes. Tokios dulkės, kaip ir molio suspensija, yra gravitacijos jėgų įtakoje. Be to, tokios smulkios suspensuotos dalelės sudaro labai didelį kontakto paviršių ir tų dalelių kontakte su oru arba su vandeniu mes turime labai žymius paviršiaus įtempimo jėgų pasikeitimus, o šitos jėgos turi didelės reikšmės tokios sistemos pusiausvirai. Pagaliau tokių smulkių dalelių kontakte su oru ar su vandeniu, ar su kitu kokiu mediumu ant jų susidaro teigiami arba neigiami įlydžiai ir tie įlydžiai irgi turi didelės reikšmės tokių sistemų pusiausvirai. Čia mes kalbėjome apie smulkias kietas daleles, pakibusias tame ar kitame mediume. Jeigu mes turime smulkias skystas daleles, pakibusias kitame skystame mediume, tai tokią sistemą mes vadiname emulsija. Pavyzdžiui, pienas iš esmės yra emulsija skysto riebalo vandeny, kuriame dar be to yra baltymai, ištirpintos druskos ir cukrus. Gravitacijos jėgų įtakoje skystos riebalų dalelės pamaži atsiskiria nuo vandens ir susirenka viršutiniame sluoksnyje graimo pavidalu. Ir čia mes turime skaitytis ne tik su gravitacijos jėgų veikimu, bet ir su kapiliarinių ir elektriškų jėgų veikimu. - Mediumas, ar tai bus vanduo, ar oras, kuriame mes turime tokias smulkias dalelels, vadinasi dispersijos mediumas, o smulkios dalelės, sudarančios netolydinę skystą arba kietą fazę, vadinasi dispersijos faze. Kada tų dalelių didumas nebesiskiria nuo molekulių ir ionų didumo, tai mes turime irgi dispersijos sistemą arba dispersoidą. Bet tokiu atsitikimu dispersijos sistemą mes vadiname homogeniniu tirpalu. Tarp mechaniškų suspensijų ir homogeninių tirpalų mes turime visą eilę perėjimų, kurie vadinasi koloidiniais tirpalais.

Anglas Thomas Graham'as pirmutinis išnagrinėjo (1861—1865 m.) tokius koloidinius tirpalus ir konstatavo naują materijos būklę, vadinamą koloidine būklę, tyrinėdamas įvairių medžiagų difuziją per diafragmą arba membraną. Jeigu mes tirpstantį natrio stiklą paveiksime HCl, tai gausime tirpalą, kuriame bus NaCl ir $Si(OH)_4$ sulig reakcija:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O \rightleftarrows 2NaCl + Si(OH)_4.$$

Sekdami Grahamu, paimsime atdarą iš abiejų galų stiklo arba ebonito cilinderį, aprišime vieną galą pūsle, įpilsime į šitą cilinderį viršuj nurodytą reakcijos mišinį ir įdėsime šitą cilinderį į indą su vandeniu. Tada per pūslę (membraną) pereis į vandenį NaCl ir HCl ir nepereis $Si(OH)_4$. Jeigu mes dažnai keisime vandenį išoriame inde, tai galop ebonito cilindery su pūsle pasiliks silicio hidroksido tirpalas vandeny, o visi elektrolitai pateks per diafragmą į vandenį. Paprastai $Si(OH)_4$ yra netirpstanti medžiaga, o tokiu būdu mes pagaminsime tos medžiagos tirpalą, kuris paviršutiniai žiūrint atrodys visiškai taip, kaip homogeninis tirpalas ir pasižymės itin dideliu pastovumu. Čia aprašytas procesas pavadintas Grahamo dialize ir čia aprašytas paprastas jo prietaisas vadinasi dializatoriu.

Remdamasis daugybe panašių bandymų, Grahamas suskirstė įvairias medžiagas į dvi grupes: kristaloidų ir koloidų. Kristaloidais jis pavadino tokias medžiagas, kaip antai rūkštys, bazės, druskos (aplamai elektrolitai), kurių dalelės pereina per membraną ir kurios duoda kristalus. Koloidais Grahamas pavadino tokias medžiagas, kaip silicio hidroksidas, aliuminio ir geležies hidroksidai, albuminas, želatina, krakmolas, karamelis ir kitos, kurių dalelės nepereina per membraną ir kurios kietoje būklėje yra amorfinės (tokių medžiagų kieta būklė yra panaši į stiklo būklę ir turi visas labai klampaus peršaldyto skystimo savybes). Žodis „koloidas“ paimtas iš graikų kalbos: „kolla“ reiškia klijus.

Koloidiniai tirpalai, kaip parodė Grahamas, nėra tokie pastovūs kaip kristaloidų tirpalai, nors ir gali laikytis labai ilgai. Bet tam tikromis sąlygomis jie tena (koaguluoja) panašiai kaip tena drebuliai Dažnai visa tirpalo masė virsta neva kietu kūnu, panašiu į drebulius. Tai dažnai įvyksta pridėjus prie koloidinio tirpalo truputį elektrolito. Tirpalų būklėje tokias medžiagas Grahamas pavadino zoliais, o drebulių pavidalo kritulių būklėj — geliais. Kada dispersijos mediumas vanduo, tai kalbama apie hidrozolius ir hidrogelius, kada tas mediumas alkoholis, tai kalbama apie alkozolius ir alkogelius ir panašiai.

Koloidinis tirpalas pastovumo atžvilgiu yra panašus persotintam kristaloido tirpalui. Perėjimas iš tirpalo būklės į

neva kietą būklę yra apgręžiamas procesas, bet, nepaisant panašumų, negalima šito perėjimo identifikuoti su kristalizacija, lygiai kaip negalima identifikuoti su tirpimu perėjimo iš gelio būklės į zolio būklę (šitas perėjimas dažnai vadinasi peptizacija iš analogijos su peptonais, kurie yra baltymų tirpstanti forma). Taigi čia geriau vartoti terminus „zoliacija" perėjimui į tirpalo būklę ir „geliacija" perėjimui į kritulio būklę.

Artimesnis su koloidais susipažinimas parodė, kad Grahamo klasifikacija netiksli ir kad koloidinė būklė yra bendras materijos pažymys. Tai reiškia, kad ta pati materijos rūšis gali būti kaip kristaloidinėje, taip ir koloidinėje būklėje ir kad tarp kristaloidų ir koloidų nėra to griežto skirtumo, kuris padėtas Grahamo klasifikacijos pagrindan. Tinkamam koloidinės ir kristaloidinės būklės supratimui ypatingai daug padėjo vokiečio Wolfgango Ostwaldo ir Peterburgo kalnų akademijos profesoriaus Petro Weimarno tyrinėjimai. Pastarasis 1911—1914 metais paskelbė šituo klausimu du pagrindinius veikalus: 1) Zur Lehre von den Zuständen der Materie,' 2) Grundzüge der Dispersoidchemie. Mes čia trumpai atpasakosime Weimarno teoriją. Jo nuomone bet kuri medžiaga tam tikromis sąlygomis gali pasirodyti koloidinėje būklėje. Weimarnas priėjo prie šitos išvados sekdamas kritulių, įvairaus dalelių smulkumo arba, kitaip sakant, įvairaus dispersijos laipsnio, susidarymą. Jeigu sumaišysime dviejų medžiagų tirpalus, sakysime, druskų, tarp kurių vyksta pakaitos reakcija, pavyzdžiui: $KCl + AgNO_3 \rightleftarrows AgCl + KNO_3$, taip kad iš susidarančių medžiagų viena labai blogai tirpsta (čia AgCl), tai, sulig Weimarnu, precipitato dalelių smulkumas ir aplamai fiziška precipitato charakteristika yra aprėžti vadinamu dispersijos koeficijentu, kuris paprasčiausiais atsitikimais gali būti išreikštas tokia formule: $\delta = \frac{C}{S} \cdot \eta$. Čia S reiškia blogai tirpstančios druskos tirpingumą, o C „potencinę" blogai tirpstančios druskos koncentraciją tirpale (konkrečiai kalbant, tai yra tas AgCl kiekis, kuris gali susidaryti iš palmto kiekio $AgNO_3$, skaitant šitą kiekį ekvivalentais litrui), η reiškia tirpalo klampumą. Taigi δ bus juo didesnis, juo bus didesnis C, kitaip sakant, juo bus didesnis tirpalo potencinio

persotinimo laipsnis, vadinasi, juo bus smulkesnės precipitato dalelės. Antra vertus, mažas dydis δ reiškia rupesnių kristalų susidarymą. Remdamasis visa eile bandymų, Weimarnas paskelbė tokį dėsnį: kristališkų precipitatų bendra charakteristika ir dispersijos laipsnis visuomet būna tie patys, kada precipitacija atliekama „atatinkamomis sąlygomis". Anot Weimarno, mes turime tas „atatinkamas sąlygas", kada mes atliekame įvairias kristalizacijas tokiomis sąlygomis, kad δ yra tas pats. Šita Weimarno išvada žinoma kaipo „atatinkamų stovių" dėsnis. Šituo dėsniu vadovaudamasis Weimarnas sugebėjo paruošti precipitatus įvairių medžiagų, kaip NaCl, $BaSO_4$, AgCl ir kitų įvairiausio dalelių smulkumo, pradedant nuo rupių kristališkų struktūrų ir baigiant koloidiniais drebuliais. Kristalai $BaSO_4$, kaip žinoma iš analitinės chemijos, pasižymi ypatingai dideliu įvairumu kai dėl dalelių didumo ir todėl iš paminėtų Weimarno darbų mes čia duosime lentelę, kuri liečia susidarymą $BaSO_4$ įvairiomis sąlygomis pagal reakciją:

$$\underset{\text{gerai tirpsta}}{Ba(CNS)_2} + \underset{\text{gerai tirpsta}}{MnSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{blogai tirpsta}}{BaSO_4} + \underset{\text{gerai tirpsta}}{Mn(CNS)_2}$$

Reagentų koncentr. ekvivalent.	δ	Precipitato charakteris
0,00005 iki 0,00014	0 iki 3	Labai lėta kristalizacija apie kondensacijos branduolius (dulkių daleles) ir susidarymas rupių kristalų. Kristalizacija trunka metus ir daugiau.
nuo 0,00014 iki 0,0017	nuo 3 iki 48	Šitomis sąlygomis precipitatas yra smulkūs milteliai. Tų miltelių dalelės, matomos per mikroskopą, yra aiškūs kristalai. Esant didesniam praskiedimui, sudaryti precipitatui reikalingas mėnesio laikas. Esant didesnėms koncentracijoms tasai laikas mažėja ir pasiekus koncentraciją $\frac{N}{1000}$ jau per 5 minutes nuo tirpalo sumaišymo pasirodo opalescencija ir visa kristalizacija užsibaigia per 2—3 valandas. Juo didesnė koncentracija, juo smulkesnis precipitatas.

nuo 0,0017 iki 3	nuo 48 iki 88000	Iš pradžios precipitatas žirninis. Didėjant koncentracijai, jis darosi panašus sutrauktam pienui ir galop želatinuojasi. Anot Weimarno, šitas želatinuotas precipitatas susideda iš ultra-mikroskopiškų kristalų ir todėl klaidingai vadinamas amorfišku.
nuo 3 iki 7	nuo 88000 iki 200000	Lašinant bario tiocionatą $Ba(CNS)_2$ į $MnSO_4$ tirpalą, kiekvienas lašas tuojau apsitraukia membrana arba želatinuotu sluoksniu. Tie lašai kai kada skaldosi ir kuokštų pavidalu drimba ant indo dugno. Prie kocentracijos 5N lašai renkasi ant indo dugno. Jeigu pamaišysime tai susidaro klampūs krituliai. Lašai brinksta vandeny. Tasai precipitatas nėra pastovus ir ilgainiui virsta smulkiais milteliais.

Atlikdamas šitoje lentelėje nurodytus bandymus, Weimarnas visuomet imdavo tuos pačius abiejų druskų tirpalų tūrius ir tos pačios koncentracijos. Bet visokiems bandymams tūriai buvo imami taip, kad tūris × koncentracija = const. Tai reiškia, kad visuose bandymuose buvo kristalizuojamas tas pats $BaSO_4$ kiekis, kad galima būtų sulyginti kristalizacijos rezultatus. Taigi, turint reikalo su labai praskiestais tirpalas, reikėjo imti labai didelius tirpalų tūrius.

Iš šitos lentelės matyti, kad įvairiomis koncentracijomis gali susidaryti koloidinio gelio būklė. Bet ta būklė dažnai egzistuoja taip trumpą laiką, kad jos negalima pastebėti. Vadinasi, ta gelio būklė yra čionai pereinamojo pobūdžio. Aplamai šitie bandymai rodo, kad koloidiniai precipitatai nepasižymi pastovumu ir lengvai pereina į smulkių kristališkų miltelių formą. Tai yra žinomas iš analitinės chemijos faktas, kurio priežastys yra tame, kad tos pačios medžiagos, smulkių dalelių pavidalu, tirpingumas yra didesnis nekaip rupių dalelių pavidalu. Taigi ilgainiui smulkios dalelės gali ištirpti ir kristalizuotis iš naujo apie kokius nors didesnius branduolius. Dalykas tas, kad mažučių dalelių, arba rutuliukų, paviršiaus įtempimas yra mažesnis nekaip didesnių rutuliukų paviršiaus įtempimas, o tai reiškia, kad mažučių dalelių garų spaudimas ir tirpingumas yra didesni už didesnių dalelių garų spaudimus ir tirpingumus. Lordas Kelvinas pirmutinis išaiškino, kodėl, turint įvairaus didumo

lietaus lašus, dideli lašai auga mažųjų lašų sąskaiton. Taigi bet kuris skirtumas ir netaisyklingumas dalelių didumo yra priežastis to, kad ilgainiui precipitatas darosi rupesnis.

Galiausiai iš šitos lentelės matyti, kad norint gauti kiek galima smulkesnio arba koloidinio medžiagos stovio, reikia padaryti koeficijentas δ kiek galima didesnis. Tai galima pasiekti arba didinant C arba mažinant S (tirpingumą), sakysime, pridedant prie vandens alkoholio, nes $BaSO_4$ alkoholy tirpsta dar blogiau nekaip vandeny. Tokiomis sąlygomis rekristalizacija bus žymiai lėtesnė ir todėl koloidinė forma bus pastovesnė.

Anot Weimarno, tikras koloidinis stovis pasižymi precipitato ultra-mikroskopiška struktūra. Sunku būtų su tuo sutikti. Galimas daiktas, kad toki nuomonė atatinka dažnai druskų elgesiui, bet, turint reikalo su želatina, albuminu, krakmolu ir su emulsijomis, netenka kalbėti apie kristališką formą tokiose sistemose. Taigi Weimarno tyrinėjimai, nušviesdami santykius tarp koloidinės ir kristaloidinės būklių, koloidinės būklės problemos galutinai neišsprendžia.

Tolimesnis koloidinės būklės pažinimas remiasi mikroskopiškais koloidinių tirpalų tyrinėjmais. Kadangi mes čia turime daleles didumo nuo 10^{-5} cm. iki 10^{-7} cm., tai paprastu mikroskopu tokių dalelių matyti negalima. Taigi koloidų pažinimo procese buvo padarytas didesnis žingsnis pirmyn, kada Zsigmondy ir Siedentopfas išrado ultra-mikroskopą. Su šito ultra-mikroskopo teorija mes dabar ir susipažinsime. Iš **mikroskopo teorijos** (žiūr. prof. V. Čepinskio „Fizikos Paskaitos", VI skyrius, Šviesa, 9 §, 125 puslap.) mes jau žinome, kad svarbiausia mikroskopo reikšmė ne tiek padidinime, kiek galimybėje pamatyti smulkaus objekto detales. Juo didesnė mikroskopo aikštinamoji galia, juo aiškiau galima bus matyti smulkaus objekto detales. Remdamiesi difrakcijos apsireiškimais Helmholtzas, Rayleigh'as ir Abbe parodė, kaip aplamai galima išreikšti optiškų instrumentų aikštinamąją galią. Abbe's formulė yra tokia: $d = \frac{\lambda}{2n\sin\alpha}$. Šitoje formulėje d reiškia atokumą cm. tarp dviejų gretimų smulkaus objekto taškų arba tarp dviejų dalelių, λ reiškia bangos ilgį tos šviesos, kuria nušviečiamas objektas, n reiškia mediumo lūžimo

koeficijentą tarp objekto ir mikroskopo objektyvo ir 2α reiškia kampą, kurį sudaro objektyvo diametras su realiu vaizdu. Dydį $n \sin \alpha$ Abbe vadina apertūros skaičiumi. Taigi tasai dydis pareina nuo mediumo lūžimo koeficijento ir nuo objektyvo diametro. Einant Abbe, didžiausias apertūros skaičius, kuris galima pasiekti didinant mediumo lūžimo koeficijentą ir objektyvo diametrą, yra 1,6. Taigi, nušviečiant objektą bangomis $\lambda = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ (t. y. skaidriausioji spektro dalis tarp spektro geltonos ir žalios dalių) mes turėsime:

$$d = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha} = \frac{5{,}3 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 1{,}6} = 1{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ cm.} = \frac{1}{6000} \text{ m/m.}$$

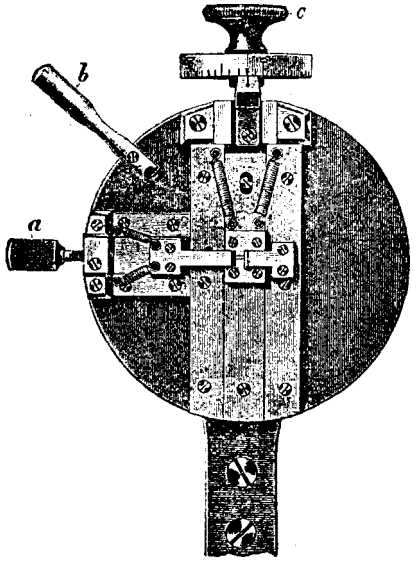
Taigi tokiomis sąlygomis mes sugebėsime dar pamatyti dvi daleles atokume $^1/_{6000}$ m/m. arba pamatysime detales dalelės, kurios diametras yra lygus $^1/_{6000}$ m/m.

Pasiekti apertūros skaičius 1,6 galima tik immersijos sistemos pagalba (vadinasi, patalpinus tarp mikroskopo objektyvo ir objekto dengiamojo stiklo didelio lūžimo koeficijento to paties lūžimo koeficijento skystimą). Taigi tik tokiomis sąlygomis mes galime dar mikroskopu matyti detales dalelių, kurių diametras yra ne mažesnis kaip $^1/_{6000}$ m/m. = 0,17 μ. Bet galima dar sumažinti d mažinant λ (bangos ilgį). Mėlynos ir violetinės šviesos bangos yra trumpesnės kaip geltonos ir žalios spektro bangos, bet skirtumas nedidelis, ir todėl, žiūrėdami mėlynoje ir violetinėje šviesoje, mes mažai tepakeisime mikroskopo aikštinamąją galią. Kitas dalykas, jeigu pavartoti nematomus ultravioletinius spindulius, kurių bangos yra žymiai trumpesnės kaip matomos spektro bangos. Bet tada reikia turėti mikroskopas su kvarco objektyvu ir kondensoriu, o mikroskopo okuliaras turi būti iš urano stiklo: ultravioletiniai spinduliai sudaro urano stiklo fluorescenciją, kurios dėka mes ir pamatysime smulkaus objekto detales. Arba galima vietoj okuliaro užmauti ant mikroskopo fotografinę kamerą ir nufotografuoti smulkaus objekto vaizdą. Bet ir tokiame atvejuje mes sumažinsime d tik du kartus sulyginti su d, kada vartojama matomosios spektro dalies šviesa. Vadinasi, ultravioletinių spindulių pagalba mes pamatysime smulkmenas tokios dalelės, kurios diametras ne mažesnis kaip $^1/_{12000}$ m/m. = 0,085 μ. Toksai mikroskopas buvo konstruuotas žinomos vokiečių optiškos firmos

„Zeiss“ sulig Koehlerio pasiūlymu. Bet toksai mikroskopas itin brangus ir manipuliacijos su juo keblios. Todėl jis neįsivyravo.

Aprašytame čia mikroskope į akį patenka visi tie spinduliai, kurie laisvai praeina tarp smulkaus objekto dalelių. Taigi tokio mikroskopo regėjimo laukas yra nušviestas, o pačios smulkios dalelės tame lauke atrodo tamsios. Bet ir paprastiems žmonėms nuo senų žinomas yra kitas būdas pastebėti smulkiausias daleles. Kiekvienas kietas kūnas, ant kurio krinta šviesa, atmuša tą šviesą visokiomis kryptimis, jeigu to kūno paviršius šiurkštus. Mes tada kalbame apie šviesos išbarstymą, arba išsklaidymą, ir dėka tokiai išsklaidytai šviesai mes tik ir matome įvairius objektus mūsų aplinkumoje. Bet ir smulkiausia kieta dalelė, ant kurios krinta šviesa, išsklaido tą šviesą ir, dėka tai išsklaidytai šviesai, mes galime pamatyti tą smulkiausią dalelę, jeigu tik mes pažvelgsime atatinkama kryptimi šviesos spindulių atžvilgiu. Paprastai kambary mes nematome dulkių dalelių, nepaisant to, kad net ir švariausiam kambary yra dulkių todėl, kad tos dulkių dalelės yra labai mažos. Bet jeigu kambarys užtemdytas ir per langinės plyšį arba lango užlaidas prasiskverbia į kambarį šviesos spinduliai, tai žiūrint į tuos spindulius iš šono mes matome daugybę smulkiausių dulkių dalelių. Kada tos dalelės labai smulkios, tai, žiūrint iš šono, atrodo, kad jos nušviestos, tarytum, melsva šviesa. Tai yra Tyndalio fenomenas, apie kurį mes kalbėsime paskiau. Remdamiesi šituo fenomenu, Siedentopfas ir Zsigmondy 1903 metais suprojektavo mikroskopą, kuriuo galima matyti daug smulkesnes daleles negu viršuj aprašytu mikroskopu. Todėl tasai mikroskopas tapo pavadintas ultramikroskopu. Toksai mikroskopas buvo konstruuotas jau minėtos „Zeiss“ firmos, ir ta firma ir šiandien aprūpina bene visą pasaulį ultramikroskopais. Taigi šitame ultramikroskope labai smulkių dalelių agregatas nušviečiamas labai intensinga šviesa, sakysime, gulsčia kryptimi, o žiūrima į tas daleles per paprastą mikroskopą, sakysime, vertikaline kryptimi. Todėl taip žiūrėdami, mes čia pamatysime tamsų lauką, kuriame bus šviesios dalelės (išsklaidyta dalelių šviesa čionai patenka į mikroskopą, per kurį žiūrima. Šviesos gi spinduliai, kuriais nušviečiamos smulkios dalelės, čia

negali patekti į mikroskopą, nes tie spinduliai, kaip jau pasakyta, eina gulsčia kryptimi). Tiesa, mes čionai nepamatysime jokių detalių, kada dalelės labai smulkios, vadinasi, nepamatysime dalelių formos ir negalėsime tiesioginiai spręsti apie dalelių didumą. Bet mes aiškiai matysime atskirus šviečiančius taškus ir galėsime mažame tūryje suskaityti tuos taškus. Čia mes būsime tokioje pat padėtyje, kurioje yra astronomas, atkreipęs savo teleskopą į labai tolimą žvaigždę. Astronomas mato tik šviesos tašką ir todėl tiesioginiai nemato nei žvaigždės formos nei didumo. Bet užtat, aprūpinęs



3 pieš.

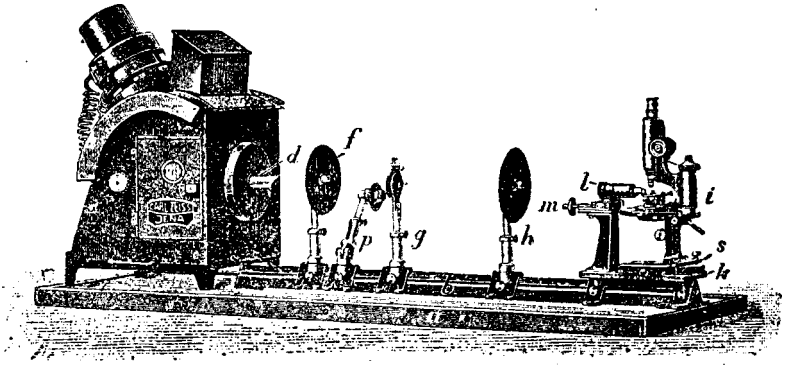
teleskopą spektro fotografine kamera, astronomas sugebės paruošti žvaigždės spektrą ir iš to spektro spręsti apie medžiaginę žvaigždės sudėtį.

Kad ultramikroskopu galima būtų pamatyti smulkiausias daleles, reikia patenkinti šias sąlygas:

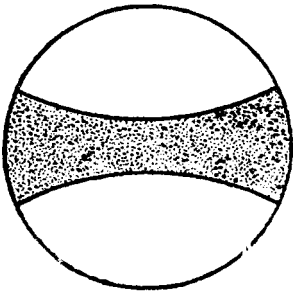
1. šviesos intensingumas, kuria nušviečiamos smulkios dalelės, privalo būti kiek galima didesnis;
2. visokia pašalinė šviesa turi būti pašalinta, ir

3. reikia nušviesti kiek galima plonesnį smulkių dalelių sluoksnį, kad to sluoksnio vaizdas nebūtų sudarkytas arba užmaskuotas išsklaidyta gilesnių sluoksnių dalelių šviesa.

Kad čia nurodytos sąlygos būtų patenkintos, reikia turėti atatinkamą plyšį. Toksai plyšys čia atvaizduotas 3 pieš. Jis yra labai svarbi ultramikroskopo dalis. Kaip rodo piešinys, dviejų mikrometrinių sraigtų pagalba galima keisti plyšio di-



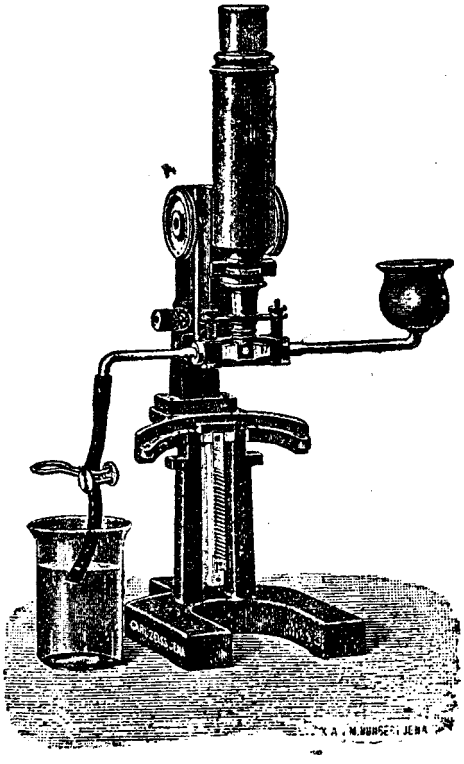
4 pieš.



5 pieš.

dumas vertikale ir gulsčia kryptimi. Visų pirma ant plyšio atatinkamos linzės pagalba atmetamas saulės (už vis geriau) arba volto lanko vaizdas. Mikrometriniais sraigtais plyšio didumas sureguliuojamas taip, kad jo minimalis plotis būtų 0,1 m/m., o giluma arba aukštis apie 0,05 m/m. Ant tokio tai plyšio projekcinės linzės pagalba ir sukoncentruojame

volto lanko šviesą. Spinduliai, kurie išeina iš plyšio, eina per antrą linzę, kuri sumažina plyšio vaizdą 4 kartus ir pagaliau eina dar per gulsčiai pastatytą mikroskopą, kuris sumažina tą vaizdą dar 9 kartus. Taigi iš viso plyšio vaizdas bus sumažintas 36 kartus. Šitas sumažintas vaizdas tokiu būdu atsiduria ant vertikaliai pastatyto mikroskopo ašies, per kurį žiūrima. Šviesa, kuri išeina iš gulsčiai pastatyto mikros-



6 pieš.

kopo, patenka į kietą arba skystą kūną, į kurį žiūrima per vertikalinį mikroskopą. 4 piešinys atvaizduoja ultramikroskopą ant bendro štatyvo su volto lanko lempa ir su linzėmis f ir g, kad nukreipus lempos šviesą į gulsčią mikroskopą l.

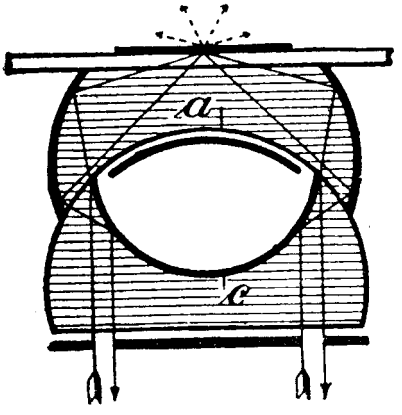
Plyšys yra svarbus tuo, kad jeigu to plyšio nebūtų arba jis būtų per didelis, tai būtų nušviesti ne vienas, o visa eilė preparato sluoksnių, aukščiau ir žemiau to preparato

sluoksnio, ant kurio tiksliai yra nustatytas vertikalinio mikroskopo objektyvas. Šitų sluoksnių vaizdai maskuotų ir sudarkytų tada regėjimo lauką ir mes neturėtumėm griežto to sluoksnio vaizdo, ant kurio nustatytas vertikalinio mikroskopo objektyvas. Gerai nustatę plyšį regėjimo lauke mes pastebėsime dvigubo kūgio pavidalu vaizdą (žiūr. 5 pieš.). Siauriausia to kūgio vieta atatinka plyšio ilgį, o kūgio ilgis atatinka plyšio plotį. Reikia mikroskopas taip nustatyti, kad to vaizdo plotis būtų ne didesnis kaip 3 μ ir giluma ne didesnė kaip 1,5 μ.

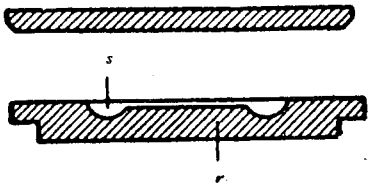
Skystimų stebėjimui Zeiss'as konstruavo mažiuką keturkampio piūvio indą su langeliais iš kvarco, kurie gerai atšlifuoti ir patalpinti lygiagrečiai. Tasai indukas prijungiamas prie vertikalinio mikroskopo objektyvo atatinkamų spyruoklių pagalba (žiūr. 6 pieš.). Šviesa iš gulsčiai pastatyto mikroskopo (4 pieš.) patenka į šitą induką per kvarco langelį, o skystimas per koštuvėlį, parodytą iš dešinės 6 piešinio pusės. Šitą skystimą galima nuleisti per stiklo vamzdį, ant kurio galo užmautas kaučuko vamzdis, į stiklinę (žiūr. 6 pieš. iš kairės pusės). Skystimo tekėjimą galima sustabdyti užmautų ant kaučuko vamzdžio spaustuvų pagalba. Prireikus, galima čia pavartoti ir immersijos sistemą, patalpinus didelio lūžimo koeficijento skystimo sluoksnį tarp induko viršutinio paviršiaus ir mikroskopo objektyvo.

Neliesdami kitų ultramikroskopo konstrukcijų, aprašysime čia dar trumpai Siedentopfo žymiai suprastintą ir labai patogų, vadinamą kardioidultramikroskopą, konstruuotą firmos Zeiss 1909 metais. Pagrindinę šito kardioidmikroskopo dalį sudaro vadinamas kardioidkondensorius, kuris talpinamas paprastame mikroskope vietoj Abbe kondensoriaus. Taigi bet kuris mikroskopas laboratorijoje, aprūpintas Abbe kondensorium, gali būti paverstas ultramikroskopu, jeigu tik laboratorijoje yra kardioidkondensorius (kardioidu vadinasi geometrijoje kreivas paviršius, panašus į paraboloido paviršių). 7 piešinys schematiškai atvaizduoja tokį Zeiss'o kardioidkondensorių. Šitas kondensorius aprūpintas diafragma su plyšiu žiedo pavidalu. Taigi saulės šviesa arba volto lanko šviesa projekcinės linzės pagalba per šitą žiedo plyšį patenka į kondensorių ir krinta tenai ant gaubto (iškilaus) paviršiaus, atsimuša

nuo šito gaubto paviršiaus ir krinta ant kito gaubto (įdubusio) paviršiaus, atsimuša nuo šito paviršiaus ir krinta ant objekto. Tarp viršutinio kondensoriaus paviršiaus ir objekto stiklo yra plonas immersijos skystimo sluoksnis. Todėl nuo dengiamojo stiklo paviršiaus šviesos spinduliai atsimuša atgal ir eina per kondensorių į objektą. 7 piešinys aiškiai rodo tiesioginę spindulių eigą ir visiškai vidujiniai atmuštų spindulių eigą. Visiškas vidujinis spindulių atspindis įvyksta čio-



7 pieš.



8 pieš.

nai nuo dengiamojo stiklo todėl, kad išeinančių iš kondensoriaus spindulių apertūros skaičius yra didesnis už vienetą, o virš dengiamojo stiklo mes turime orą. Tokiomis sąlygomis nė vienas spindulys negali patekti į orą ir, vadinasi, negali patekti į mikroskopą. Į mikroskopą čia pateks tik tokie spinduliai, kurie bus stebimo preparato išsklaidyti, ir todėl mes mikroskope turėsime tamsų regėjimo lauką ir šviečiančias daleles. Kadangi čia preparatas nušviečiamas spinduliais di-

delės apertūros, tai nušvietimo intensingumas yra labai didelis. Vadinasi, čia patenkinta viena iš svarbiausių ultramikroskopiško stebėjimo sąlygų.

Kad su tokiu kardioidultramikroskopu galima būtų atlikti kiekybinius koloidinių tirpalų stebėjimus, Siedentopfas sukonstruavo atatinkamą stebėjimo kamerą, kurią atvaizduoja 8 piešinys. Šita kamera nulieta iš kvarco ir susideda iš dengiamojo ir objekto stiklų (abudu stiklai iš kvarco). Objekto stiklo vidury mes turime apskritą dubumą, o jos centre apskritą kyšulį, kurio viršutinis paviršius yra tik 2μ žemiau viršutinio objekto stiklo kranto. Taigi tasai centrinis kyšulys apsuptas latakėliu s žiedo pavidalu. Tokiu būdu, turėdami ant šito objekto stiklo bandomojo skystimo lašą, mes stebėsime tik tam tikro storumo skystimo sluoksnį, nes skystimo perteklius pateks į latakėlį s. Tokiu būdu mes, pavyzdžiui, galėsime suskaityti šviečiančias daleles tam tikrame skystimo tūryje.

Aprašytas čia kardioidultramikroskopas ypatingai tinka koloidinių tirpalų ir Browno judėjimų stebėjimui, ultramikroskopiškų metalų dalelių spalvos ir formos ir pagaliau mikroskopiškų reakcijų ir šviesos reiškinių koloidų ir kristaloidų tirpaluose tyrinėjimams.

Antra vertus, ultramikroskopas su plyšiu ypatingai patogus gelių tyrinėjimams, aplamai kietų koloidų, nudažytų stiklų ir kristalų stebėjimams.

Pastaraisiais laikais Zeiss'as sukombinavo abidvi ultramikroskopo sistemas taip, kad tuo pačiu aparatu, atlikus nedidelius pakeitimus, galima sekti ir kietus ir skystus koloidus. Yra ir tiek suprastintas Siedentopfo ir Zsigmondy ultramikroskopas, kad bandomojo skystimo lašelis talpinamas tiesiog tarp vertikalinio ir gulsčio mikroskopų objektyvų. Šitas skystimo lašelis laikosi čionai dėka kapiliarinei traukai. Šito suprastinto mikroskopo patogumas yra dar ir tas, kad galima juo stebėti kaip tamsius, taip ir bespalvius skystimus, nes čia šviesos spinduliai atlieka labai trumpą kelionę.

Visų pirma aprašytas čia ultramikroskopas suteikia galimybės nustatyti koloidinių dalelių didumą (išmatuoti jų diametras arba spindulys). Priimsime, kad bandymo kameros (8 piеš.) tūris yra 0,1 m/m.^{3}. Mes suskaitome tame tūryje n

dalelių. Sakysime, mes norime nustatyti platinos zolio dalelių didumą. Mes tada imame 100 cm.^{3} platinos zolio ir išgariname. Tokiu būdu mes nustatome, kiek sveria visos platinos dalelės 100 cm.^{3} tirpale. Tegu tas svoris bus q gramų. Tad svoris visų platinos dalelių 0,1 m/m.^{3} bus $q \cdot 10^{-6}$ gr. Prileisdami, kad platinos tankumas koloidinių dalelių pavidale yra tas pats kaip ir metališkos platinos tankumas, sakysime, d, mes nustatome visų suskaitytų koloidinių dalelių tūrį kaip $\frac{q}{d} \cdot 10^{-6}$. Iš čia gauname tūrį vienos koloidinės dalelės $\frac{q}{d \cdot n} \cdot 10^{-6}$. Galiausiai prileisdami, kad tos koloidinės dalelės turi rutulio formą, mes turime: $^4/_3 \pi r^3 = \frac{q}{d \cdot n} \cdot 10^{-6}$, iš kur jau apskaitome r, koloidinės dalelės stipiną.

Tokiu būdu nustatyta, kad aukso zolio (aukso koloidinio tirpalo) dalelių stipinas $r = 2—8 \cdot 10^{-6}$ cm., sidabro zolio $r = 5—7{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm. ir platinos zolio $r = 4{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm.

Dalelės, kurių stipinas didesnis kaip 10^{-6} cm., sulyginti lengvai koaguliuoja, kadangi tokie koloidiniai tirpalai yra nepastovūs.

Iš kitų metodų koloidinių dalelių didumui nustatyti paminėsime čionai ultrafiltraciją. Linderis ir Pictonas, filtruodami As_2S_3 koloidinį tirpalą per akytą degto molio plokštelę, gavo didumo atžvilgiu keturias skirtingas koloidinių dalelių rūšis: 1) matomas paprastu mikroskopu daleles; 2) reiškiančias Tyndalio fenomeną daleles (daleles, kurios išsklaidydamos poliarizuoja šviesą); 3) sulaikomas akytos medžiagos daleles ir 4) pereinančias per akytą medžiagą daleles. Remiantis šituo ir parenkant įvairių akytumo laipsnių filtrą, galima surasti dalelių didumas. Tokius įvairaus akytumo filtrus galima lengvai pagaminti, impregnuojant mažiau ar daugiau paprastą filtravimo popierių ištirpintu acto rūkštyje kolodiumu.

Aplamai filtruojant koloidinį tirpalą per paprastus filtrus, tasai tirpalas pereina per filtrą beveik nepasikeitęs (t. y. filtrato koncentracija mažai tesiskiria nuo tirpalo koncentracijos). Bet vartojant ultrafiltrus, paruoštus iš paprastų filtrų, kaip anksčiau parodyta, galima filtravimu bent kai kuriais atsitikimais atskirti suspensoidus nuo dispersijos mediumo ir

pakeisti emulsoidų koncentraciją. Taip pat galima vartojant ultrafiltrus pašalinti iš zolių nešvarumus, kurie lengvai pereina per ultrafiltrus taip, kaip per membraną dializės procese pereina vanduo ir kristaloidai. Reikia tačiau turėti galvoje, kad ultrafiltracija yra labai painus procesas, susijęs su adsorpcijos, dializo ir mechaniško perskyrimo fenomenais. Pavyzdžiui, jeigu filtruoti per paprastą filtrą $Fe(OH)_3$ koloidinį tirpalą, tai iš pradžios filtro akytės sulaiko koloidines daleles, o paskui vėl jas praleidžia. Dalykas toks: filtro medžiaga užsitaiso elektriškai neigiamai, tuo tarpu kaip $Fe(OH)_3$ koloidinės dalelės užtaisytos elektriškai teigiamai (apie koloidinių dalelių elektros įlydžius mes smulkiau kalbėsime kiek toliau). Todėl patekusios į filtro akytes koloidinės dalelės netenka savo įlydžių ir koaguliuoja, sudarydamos didesnius agregatus, kurie nepereina per filtrą. Bet tuo pačiu filtras irgi netenka savo elektros įlydžio ir todėl ilgainiui per jo akytes pradeda vėl veržtis teigiamai užtaisytos koloidinės dalelės.

Dar yra vienas būdas koloidinių dalelių didumui nustatyti. Tasai būdas remiasi koloidinių dalelių šviesos absorpcija elektromagnetinės šviesos teorijos atžvilgiu. Einant šita teorija, tarp tų šviesos bangų, kurios labiausiai absorbuojamos, tarp dalelių stipino ir mediumo lūžimo koeficijento mes turime tokį santykį: $r = \frac{\sqrt{3}}{4\pi n}\lambda$. Čia λ reiškia labiausiai absorbuojamų šviesos bangų ilgį cm., r reiškia koloidinės dalelės stipiną cm. ir n dispersijos mediumo lūžimo koeficijentą. Tokiu būdu gaunama aukso koloidinių dalelių stipinui $4{,}9 - 5{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm. Aukso koloidinės dalelės smarkiausiai absorbuoja bangas $\lambda = 4{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm. $- 5{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm. Sidabro dalelėms išeina šituo metodu: $r = 3{,}8 - 4{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm. ir platinos dalelėms $r = 4{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm. Šitie skaičiai šiek tiek skiriasi nuo ultramikroskopu nustatytų skaičių. Reikia tačiau pastebėti, kad Zsigmondy iškelia abejonių dėl šito metodo tikslumo, nes jo nuomone šviesos absorpcija pareina ne tik nuo chemiškos dalelių prigimties, bet ir nuo jų formos. Taigi skaičius, nustatytus ultramikroskopu, reikia laikyti tinkamesniais.

Aplami dalelių didumo paprastu mikroskopu ir ultramikroskopu matavimai davė tokius vaisius:

1) įvairių suspensijų dalelių diametras vidutiniškai yra 10^{-3} cm. (matomos paprastu geru mikroskopu). Paprastai suspensijų dalelės yra mažesnės;
2) emulsijų dalelių diametras yra vidutiniškai $10^{-4} — 10^{-5}$ cm.: jos dar matomos geru paprastu mikroskopu;
3) koloidinių dalelių, anot Lobry de Bruyn, diametras vidutiniškai yra nė mažesnis kaip $5—10 . 10^{-7}$ cm., nes mažesnės dalelės nebepoliarizuoja šviesos ir, vadinasi, mediumas su tokiomis dalelėmis atrodo jau visiškai homogeninis. Dalelės 10^{-7} cm. diametro nebematomos ultramikroskopu.

Taigi mes čia turime nuosakų perėjimą nuo dalelių, matomų akimis, į daleles diametro 10^{-7} ir mažiau cm., nebematomų net ir ultramikroskopu. Tai bus molekulės, atomai arba ionai. Sudarytos tokiomis dalelėmis dispersijos sistemos atrodo homogeninės ir vadinasi tirpalais.

Įdomu, kad dalelių didumas nepareina nuo to, kuriuo būdu ruošiama dispersijos sistema. Pavyzdžiui, mes galime paruošti anglio vandenilio alyvos emulsiją, energingai skalaudami tokią alyvą su vandeniu. Ar geru paprastu mikroskopu, ar ultramikroskopu mes nustatysime tokių dalelių diametrą $4 . 10^{-5}$ cm. Antra vertus, mes galime paruošti tą pačią emulsiją, virindami alyvą su vandeniu, arba galime ištirpinti nedidelį alyvos kiekį alkoholyje (gausime tikrą homogeninį alyvos tirpalą) ir paskum nedidelį šito tirpalo kiekį pridėti prie žymiai didesnio vandens kiekio. Ir vienu ir antru atveju mes gausime emulsiją ir tos emulsijos dalelių diametras bus $4 . 10^{-5}$ cm. Skalaudami alyvą su vandeniu arba virindami ją vandeny, mes gausime emulsiją didesniu alyvos ageregatų mechanišku skaldymu, o tirpindami alyvą alkoholyje, mes gauname alyvą molekulių būklėje, kurios, patekę į vandenį, asocijuojasi ir duoda didesnes, nekaip molekulės, koloidines daleles. Taigi pirmuoju atveju mes sudarome dispersijos sistemų segregaciją, o antruoju asocijaciją arba agregaciją. Bet ir vienu ir antru atveju mes gauname to paties didumo daleles. Taigi visas dispersijos sistemas, arba dispersoidus, mes galime padalinti į:

1. tikruosius tirpalus su dalelėmis, didumo $10^{-7} — 10^{-8}$ cm. (molekulių, atomų ir ionų didumo), ir

2. koloidinius tirpalus, kurių dalelių didumas yra nuo 10^{-5} cm. iki 10^{-7} cm. (vadinasi, nuo matomų dar geru paprastu mikroskopu dalelių ir iki dalelių jau nebematomų net ir geru ultramikroskopu).

Dalelės, diametro 10^{-3} cm. iki 10^{-5} cm. (dar matomos geru paprastu mikroskopu), priimta vadinti **mikronais.** Tokio didumo dalelės savo savybėmis griežtai skiriasi nuo tos pačios medžiagos dalelių, didesnių agregatų pavidale.

Dalelės, diametro 10^{-5} cm. iki 5.10^{-7} cm. (matomos ultramikroskopu), vadinasi **submikronais.**

Galiausiai dalelės, diametro 10^{-7} cm., tiesioginiai jau nebematomos net ir ultramikroskopu, vadinamos **amikronais.** Tokių dalelių buvimą Zsigmondy įrodė pavartojęs jas kaipo branduolius didesniems agregatams susidaryti. Peržengus šitą ribą, išnyksta heterogeniškumas. Taigi, tiksliai kalbant, negalima pravesti griežto skirtumo tarp suspensijų ir koloidinių tirpalų iš vienos pusės, ir koloidinių tirpalų ir tikrų homogeninių tirpalų iš antrosios pusės. Mes čia duodame šitų dispersijos sistemų klasifikaciją, kuri priklauso Wolfgangui Ostwaldui ir Petrui Weimarnui. Šita klasifikacija, nepaisant jos netobūlumų, už vis geriau atatinka kalbamųjų sistemų savybes. Aplamai tokios sistemos čionai pavadintos dispersoidais.

Dispersoidai

Dispersijos fazė: kieta	**Dispersijos fazė: skysta** (arba sudaryta iš mišinio tirpstančių viena antroje komponentų).
1. **Molekuliniai dispersoidai** arba tikri tirpalai (Grahamo kristaloid., diametr. apie 10^{-7} cm. ir mažiau, specifin. paviršius $>10^7$).	1. **Molekuliniai dispersoidai** arba tikri skysčių skysčiuose tirpalai.
2. **Suspensoidai** (koloid. tirpal., diam. apie $5.10^{-7} - 10^{-6}$ cm.)	2. **Emulsoidai** (koloidiniai tirpalai).
3. **Suspensijos** (diametr. $>10^{-5}$ cm., specifin. paviršius $<6.10^5$).	3. **Emulsijos** (tikros dispersijos).

Jeigu negalima pravesti griežtos ribos tarp įvairių šitos klasifikacijos sistemų vertikaline kryptimi, tai reikia konstatuoti didelę spragą tarp tipiškų emulsoidų ir tipiškų suspensoidų, nepaisant to, kad perėjimai nuo vienos iš tų grupių į antrą yra vienur kitur pastebėti. Pavyzdžiui, kai kurios chemiškos medžiagos, kaip, sakysime, muilai, kai kurie dažai etc. sudaro emulsoidus su vandeniu ir suspensoidus su alkoholiu. Taip pat kai kurie hidroksidai, ypač geležies hidroksidai, reiškia suspensoidų savybes praskiestuose vandens tirpaluose ir emulsoidų savybes koncentruotuose tirpaluose.

Duotą čia dispersoidų klasifikaciją reikia dar papildyti atsižvelgiant į chemiško giminingumo buvimą ar nebuvimą tarp dispersijos fazės ir dispersijos mediumo. Pirmuoju atveju, vadinasi, esant chemiškam giminingumui, dispersoidai vadinasi liofiliais, o antruoju atveju, nėsant chemiško giminingumo, liofobais. Kada dispersijos mediumas vanduo, tai viena grupė vadinasi hidrofiliais, o antroji hidrofobais. Tarp šitų dviejų grupių reiškiasi griežti skirtumai kai kurių mechaniškų ir fiziškų savybių atžvilgiu.

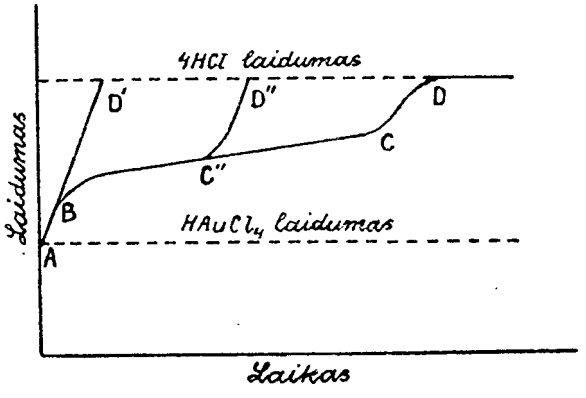
Koloidiniams tirpalams paruošti nuo Grahamo laikų (nuo 1861 m.) vartojami įvairūs metodai. Iš esmės visi tie metodai arba suskaldo didesnes medžiagos daleles smulkesnėmis arba surenka molekules didesniais agregatais. Pirmuoju atveju mes kalbame apie dispersijos metodus, o antruoju apie kondensacijos metodus. Pirmuoju atveju relatyvus dalelių paviršius smarkiai auga, o antruoju — mažėja. Visų dažniausiai vartojami kondensacijos metodai ir tarp tų metodų visų svarbiausieji yra chemiški metodai. Šitie chemiški metodai yra ir visų seniausi. Chemiškam koloidinių tirpalų paruošimui vartojamos keturios pagrindinės chemiškos reakcijos: 1) redukcija, 2) oksidacija, 3) disocijacija ir 4) dvigubos pakaitos reakcija

Kaipo pavyzdį koloidinio tirpalo paruošimo chemiškos redukcijos procesu paminėsime reakciją:

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 = 2Au + 8HCl + 3O_2.$$

Šitos reakcijos pagalba ruošiami aukso koloidiniai tirpalai. Diagrama, kurią atvaizduoja 9 piešinys, suteikia galimybę įsigilinti į koloido susidarymo mechanizmą. Šitoje diagramoje abscisėmis atidėtas laikas, o ordinatėmis skysto mišinio elek-

tros laidumas. Vykstant reakcijai koncentracija HCl auga ir todėl elektros laidumas didėja. Taigi galima sekti šitą reakciją sekant laidumą. Jeigu reakcijos mišiny nuo pat pradžios nėra aukso dalelių, tai, prasidėjus reakcijai, elektros laidumas labai smarkiai auga išilgai kreivosios AB, tuo tarpu kai mišinio spalvos intensingumas mažėja. Paskum išilgai BC tasai laidumas auga menkiau ir nuosakiai ir pagaliau vėl ima greitai augti išilgai CD, pasiekdamas didžiausią laidumą taške D,



9 pieš.

kuris atatinka laidumą 8HCl. Taške C pasirodo aukso zolio charakteringa raudona spalva ir ta spalva tirštėja išilgai CD. Sekdami šitą procesą tuo pačiu laiku ir ultramikroskopo pagalba, vadinasi, laikas nuo laiko išimdami iš mišinio lašelius ir žiūrėdami į juos per ultramikroskopą, mes konstatuosime buvimą labai mažo skaičiaus aukso dalelių tame reakcijos periode, kuris atatinka kreivosios atkarpai BC. Taške C staiga pasirodo aukso dalelės ir jų skaičius didėja išilgai CD. Jeigu į aukso chloro rūkšties tirpalą pridėti aukso dalelių, prieš pridedant redukuojančios medžiagos H_2O_2, tai tokiomis sąlygomis redukcijos procesas vyksta išilgai tiesios linijos AD'. Taip pat, jeigu aukso dalelių pridėti tada, kai jau prasidėjo reakcijos procesas, sakysime, kreivosios taške C'', tai reakcijos greitumas staiga didėja ir redukcijos procesas vyksta išilgai statesnės linijos C''D''. Išvada iš panašių bandymų galima tik ta, kad, pridėjus H_2O_2 prie aukso chloro rūkšties

tirpalo, apie 30% tirpinio virsta aukso molekulėmis ir tokiu būdu susidaro smarkiai persotintas aukso tirpalas vandeny. Bet tada ir prasideda nuosaki lėta aukso dalelių kondensacija išilgai BC. Vadinasi, čia iš aukso molekulių kondensacijos keliu susidaro koloidinės aukso dalelės. Pasiekus tašką C, dauguma aukso dalelių pasieks tą minimum didumą, kuris reikalingas tam, kad tokios dalelės galėtų veikti kaipo akcijos branduoliai, arba, kitaip sakant, kaipo kristalizacijos centrai. Pasiekus šitą padėtį, redukcijos procesas žymiai greitėja ir eina ligi galo tuo didesniu greitumu: šitame redukcijos periode nesusibūrusios branduoliais aukso dalelės asocijuojasi su tais branduoliais, kurie susidarė reakcijos perijode BC.

Kaipo pavyzdį oksidacijos reakcijos, vartojamos koloidiniam tirpalui paruošti, paminėsime čia koloidinio sieros tirpalo paruošimą, leidžiant SO_2 į H_2S tirpalą:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Šita reakcija ištirta Odeno 1913 metais, kuris parodė, kad, leidžiant H_2S į stiprų SO_2 tirpalą greta su koloidine siera, susidaro politioninės rūkštys $S_n H_2O_6$ (čia $n = 2 - 6$). Bet, paėmus tirpalą 1,8N SO_2 ir į tokį tirpalą leidžiant H_2S, galima paruošti sieros koloidinį tirpalą su 8 gr. sieros, skaitant 100 cm.^{3} tirpalo.

Disocijacijos procesai koloidiniams tirpalams paruošti vartojami labai retai. Pastaraisiais laikais į juos atkreipta didesnio dėmesio sąryšy su „slapto vaizdo" susidarymu fotografinės plokštelės sensibilizuotoje emulsijoje. Panašios rūšies yra reakcija: $Ni(CO)_4 = Ni + 4CO$. Jeigu paimsime nikelio karbonilio tirpalą benzole ir šildysime, tai vyksta nurodyta čia reakcija ir susidaro tamsiai rusvas arba juodas nikelio zolis. Manoma, kad tokios pat rūšies yra procesas, kada šviesos įtakoje susidaro slaptas vaizdas fotografinėje plokštelėje.

Galiausiai, kaipo pavyzdį dvigubos pakaitos reakcijos koloidiniam tirpalui paruošti, paminėsime reakciją, kurios pagalba ruošiama arseniko trisulfido koloidinis tirpalas:

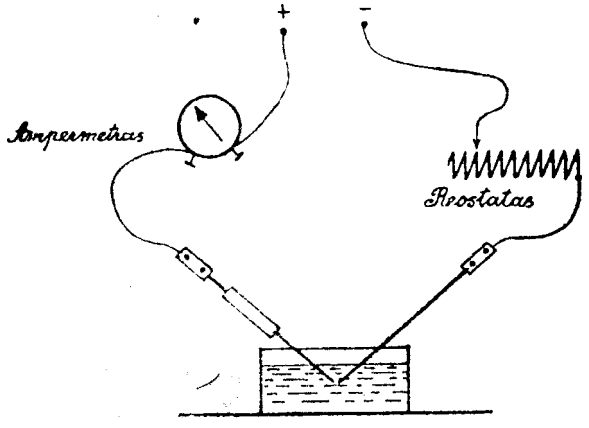
$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Keisdami As_2O_3 koncentraciją, mes keisime ir zolio opakumą. Iš koncentruotų As_2O_3 tirpalų gaunama didesnės arseniko trisulfido koloidinės dalelės, kaip iš silpnesnių tirpalų.

VYTAUTO DID. UNIV. BIBLIOTEKA

Aplamai koloidiniams tirpalams paruošti vartojamos sekančios dvigubos pakaitos reakcijos: 1) hidrolizė, 2) precipitacija tirpstančiais šarmais ROH, 3) dekompozicija druskų rūkštimis, 4) sudarymas sulfido zolių veikimu H_2S ir galiausiai 5) druskų zolių sudarymas, precipituojant jas lengvai tirpstančiais halidais, sulfatais, chromatais, fosfatais ir ferro- ir ferricianidais.

Iš naujausių metodų koloidiniams tirpalams paruošti pažymėsime čionai 1897 metais Bredigo išrastą elektros lanko metodą. 10 piešinys duoda šito metodo schemą. Čia mes tu-



10 pieš.

rime indą su vandeniu, į kurį įleisti du elektrodai iš to paties metalo, sakysime platinos vielos. Tinklas sudarytas iš elektrovaromosios jėgos nuo 30 iki 110 voltų, iš ampermetro ir reostato, kuriuo galima reguliuoti srovės stiprumą. Elektrodų galai, įmerkti į vandenį, suvedami ir tuojau perskiriami taip, kad tarp jų susidarytų tarpas, nedidesnis, kaip 2 m/m. Tada tarp jų susidaro volto lankas. Kad jis nenutrūktų, reikia arba ranka reguliuoti atokumas tarp elektrodų galų, arba aprūpinti elektrodus automatišku reguliatorium. Dažniausiai vartojama srovė yra 5—10 amperų. Susidarius volto lankui, nuo neigiamo elektrodo atsiskiria smulkios metalo dalelės kai kada tamsių rūkų pavidalu. Tos dalelės gali pasilikti suspensuotos

skystyje neribotą laiką. Čia tur būt iš pradžios nuo neigiamo elektrodo atsiskiria metalo atomai (metalo dispersija), kurie paskum jungiasi tarp savęs (kondensacija), sudarydami didesnius agregatus (koloidinės daleles). Taigi šitame Bredigo metode mes turime reikalo su dalelių dispersija ir su jų kondensacija. Bredigas konstatavo, kad atskirtų nuo neigiamo elektrodo dalelių didumas pareina nuo srovės stiprumo. Pavyzdžiui, 10 amperų srovė sudaro daugiau koloidinio metalo nekaip 5 amperų srovė. Pridėjus kalio hidroksido pėdsakų prie vandens, koloidinis metalo tirpalas darosi pastovesnis. Šituo metodu, vartojant aukso vielą, iš pradžios susidaro raudonas aukso koloidinis tirpalas. Tasai tirpalas per keletą savaičių įgyja mėlynai violetinę spalvą. Bredigas įrodė, kad mėlynai violetinio tirpalo dalelės yra žymiai didesnės už raudono tirpalo daleles. Vadinasi, raudonas tirpalas nėra toks pastovus kaip mėlynai violetinis. Bet, kaip mes pamatysime, pridėjus prie raudono auksinio koloidinio tirpalo tam tikro koloido, sakysime, albumino arba želatinos, raudonas aukso tirpalas gali laikytis 2 metus ir daugiau. Tokiuose tirpaluose yra apie 14 miligramų aukso, skaitant 100 cm.^{3} tirpalo. Seniai jau žinoma, kad vandenyno vandeny yra aukso pėdsakai koloidinių dalelių pavidale. Apskaitoma, kad tokio aukso vandenyne yra apie 10 milijonų tonų, vadinasi, daug daugiau nekaip žemės plutoje. Taigi žmonėms nėra ko bijoti, kad pritruks aukso.

Bredigo nuomone, galima paruošti įvairių metalų koloidinius tirpalus. Svedbergas parodė, kad dirbant su vadinamu apdraustu lanku, t. y. vėsinant vandenį, gaunama koloidinės dalelės diametro $5 . 10^{-7}$ cm., tuo tarpu kai dirbant su neapdraustu lanku gaunama žymiai didesnės dalelės, būtent, diametro $25 . 10^{-7}$ cm. Volto lanko spektrogramos rodo, kad, varant šitą procesą vandeny, labai mažai vandens skyla (virsta vandeniliu ir deguoniu). Svedbergui ir jo mokiniams pasisekė paruošti net šarminių metalų koloidinius tirpalus. Jis dirbo Bredigo metodu, bet vartojo kaipo dispersijos mediumą chemiškai tyrą eterį (be jokių vandens pėdsakų) ir osciliacijos lanką (vadinasi, tokį lanką, kuris tai susidaro, tai nutrūksta).

Pagaliau trumpai paminėsime vadinamą koloidinį malūną. Tai yra grynai mechaniška priemonė didesniems medžiagos agregatams susmulkinti taip, kad susidarytų koloidinės dalelės (dispersijos metodas). Čia mes turime ašį tuščio perferuoto cilinderio pavidalu, apie kurį dideliu greitumu ir priešingomis kryptimis sukas du diskai. Tarp tų diskų (tokių diskų gali būti kelios poros) atokumas nedidelis, 1—2 m/m. Periferinis diskų greitumas 30 mtr. per sekundę. Paėmus tos ar kitos medžiagos rupią suspensiją vandeny arba kitame skystime ir leidžiant tą suspensiją nuolatinės srovės pavidalu į cilinderį, ta suspensija iš cilinderio patenka tarp diskų. Kadangi diskai sukasi dideliu greitumu ir priešingomis kryptimis, tai dėl didelio vidujinio trynimosi, rupesnės dalelės sutrinamos čionai smulkesnėmis dalelėmis. Šitas metodas yra amerikoniškas išradimas ir manoma, kad jo pagalba galima bus gaminti koloidinius tirpalus dideliu užsimojimu.

Imsime dabar nagrinėti mechaniškąsias ir fiziškąsias koloidinių tirpalų savybes. Mes jau matėme, kad koloidinės dalelės arba visiškai nepereina arba labai sunkiai tepereina per membranas, ir kad, dėka tam, galima koloidus atskirti nuo kristaloidų. Tai reiškia, kad koloidų difuzija yra labai lėtas procesas. Vadinasi, koloidai reiškia labai mažą osmotinį spaudimą, nes termodinaminiai osmotinis spaudimas yra surištas su difuzija. Bet tikslus osmotinio spaudimo išmatavimas yra labai keblus dalykas todėl, kad dializės keliu sunku paliuosuoti koloidus nuo kristaloidų pėdsakų, o kadangi kristaloidai pasižymi sulyginti greita difuzija ir todėl dideliu osmotiniu spaudimu, tai net ir kristaloidų pėdsakai gali parodyti tokį osmotinį spaudimą, kuris bus žymiai didesnis už koloidų osmotinį spaudimą ir, vadinasi, šitą paskutinį spaudimą užmaskuos. Tačiau Duclaux ir kitų tyrinėjimai parodė, kad, jeigu kantriai ir pakankamai ilgai varyti dializės procesą, tai galima visiškai paliusuoti koloidus nuo kristaloidų. Pasirodo, kad tokiomis sąlygomis koloidų osmotinis spaudimas yra visgi didesnis už nulį. Tai rodo sekanti lentelė, kurioje duoti koloidinio geležies hidroksido įvairių koncentracijų tirpalo osmotiniai spaudimai temperatūra 25°.

Koncentracijos o/o C	Osmotinis spaudimas P cm. vandens	P/C
1,08	0,8	0,7
2,04	2,8	1,4
3,05	5,6	1,8
5,35	12,5	2,3
8,86	22,6	2,5

Iš šitos lentelės matyti, kad koloidinio tirpalo osmotinis spaudimas net ir stipriausiame tirpale yra labai mažas dydis. Be to, tasai osmotinis spaudimas apsilenkia su Boyle-Mariotto dėsniu, nes santykis $\frac{P}{c}$ nėra pastovus, o auga didėjant koncentracijai. Vadinasi, koloidiniam tirpalui nėra tiesioginio proporcingumo tarp koncentracijos ir osmotinio spaudimo. Taip pat koloidinio tirpalo osmotinis spaudimas apsilenkia ir su Gay-Lussaco dėsniu ta prasme, kad, kylant temperatūrai, osmotinis spaudimas auga smarkiau, kaip to reikalauja Gay-Lussaco dėsnis.

Osmotinio spaudimo atžvilgiu reiškiasi žymus skirtumas tarp liofilių ir liofobių koloidų. Liofilių koloidų difuzija yra žymiai greitesnė nekaip liofobių koloidų ir todėl ir osmotinis spaudimas liofilių koloidų yra žymiai didesnis kaip osmotinis spaudimą liofobių koloidų. Tai matyti iš šios lentelės:

Zolis	Koncentracija gr. litrui	Osmot. spaudim. m/m. gyvojo sidabro
Kiaušinio albuminas	12,5	20
Želatina	12,5	6
Krakmolo jodidas	30,0	15
Dekstrinas	10,0	165

Šita lentelė paimta iš Lillie tyrinėjimų, kuris matavo liofilių zolių osmotinius spaudimus, vartodamas membranas iš pergamento popieriaus, impregnuoto kolodiumu. Šitos lentelės paskutinės skiltie skaičiai yra visi žymiai didesni už pirmosios lentelės antrosios skiltie skaičius.

Išmatavus paprasta temperatūra želatinos osmotinį spaudimą ir paskum šildant želatinos tirpalą, tasai osmotinis spaudimas auga, ir atvėsinus vėl ligi paprastos temperatūros pasirodo

žymiai didesnis, kaip buvo iš pradžios. Bet palikus želatinos tirpalą stovėti keletą dienų, osmotinis spaudimas nuosakiai mažėja ir galiausiai atsistato toksai jo didumas, koksai buvo iš pradžios. Manoma, kad keliant temperatūrą turi vietos molekulinių agregatų desagregacija. Vadinasi, individuumų skaičius tirpale didėja, ir todėl didėja ir osmotinis spaudimas smarkiau, nekaip to reikalauja Gay-Lussaco dėsnis.

Iš viso to tenka padaryti išvadą, kad koloidinių tirpalų osmotinis spaudimas nėra vien tik temperatūros ir koncentracijos funkcija, o pareina dar ir nuo specifinio giminingumo tarp dispersuotos fazės ir dispersijos mediumo ir nuo kitų dar neištirtų veiksnių. Dėl to, kad koloidinių tirpalų osmotinis spaudimas apsilenkia su dujų dėsniais ir pareina ne tik nuo temperatūros ir koncentracijos, negalima tam osmotiniam spaudimui taikyti termodinamikos išvadų, padarytų dėl smarkiai praskiestų tirpalų osmotinio spaudimo. Vadinasi, negalima termodinamiškai surišti koloidinio tirpalo osmotinio spaudimo ir garų spaudimo depresijos ir todėl negalima, remiantis osmotinio spaudimo matavimais, nustatyti koloidų molekulinis svoris. Taip pat negalima šituo atveju nustatyti molekulinis svoris garų spaudimo depresijos ir stingimo temperatūros depresijos matavimais arba virimo temperatūros pakilimo matavimais. Be to, nereikia užmiršti, kad visi šitie dydžiai yra maži ir todėl, net ir labai švariai ir tiksliai dirbant, mažiausia klaida smarkiai atsiliepia į rezultatus. Pavyzdžiui, osmotinio spaudimo padidėjimas 1 m/m. gyvojo sidabro stulpo reiškia virimo temperatūros pakilimą $0^{0},0001$ C. Kadangi nėra tokių termometrų, kuriais galima būtų atskaityti parodytą čia temperatūros pakilimą, tai, dirbant Beckmano metodu, ir negalima bus gauti koloidiniams tirpalams tikslių rezultatų. O tačiau literatūroje mes randame nemaža davinių koloidų molekuliniam svoriui. Pavyzdžiui:

Krakmolas	25.000
Albuminas	14.700
Taninas	3.000
$Fe(OH)_3$	6.000

Kad koloidų molekuliniai svoriai yra dideli, dėl to negali būti abejonės, bet šitie skaičiai tikslumo atžvilgiu neturi jokios vertės.

Paprastai manoma, kad liofobių zolių dispersuota fazė yra kieta, o liofobių skysta. Reikia tačiau atsižvelgti į tai, kad yra nemaža ir tokių koloidinių tirpalų, kuriems sunku yra nustatyti dispersuotos fazės fizinis stovis. Bet žymūs skirtumai pasirodo tarp liofobių ir liofilių zolių tankumo, klampumo ir paviršiaus įtempimo atžvilgiu.

Dėl tankumo Linderis ir Pictonas parodė, kad tasai dydis yra aditivus ir seka mišinių dėsnį (žiūr. 4 §) liofobiams zoliams. Tai matyti iš šios lentelės, kurioje greta parodyti išmatuoti ir sulig mišinio formule apskaityti tankumai liofobiam zoliui As_2S_3.

Koncentracija gr. per litrą	Nustatytas tankumas	Apskaitytas tankumas
44	1,033810	1,033810
22	1,016880	1,016905
11	1,008435	1,008440
2,45	1,002110	1,002100
0,1719	1,000137	1,000134

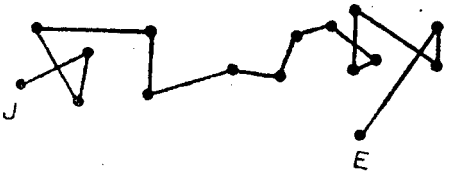
Antra vertus, liofilių zolių tankumas negalima apskaityti iš to zolio sudėties, remiantis mišinio formule. Taigi ir čia reikia matyti įrodymą, kad tarp dispersuotos fazės ir dispersijos mediumo lyofilių zolių reiškiasi smarkesnis chemiškas giminingumas (aplamai reiškiasi smarkesni ryšiai, kaip liofobių zolių atsitikimais).

Kai dėl klampumo, tai tasai dydis liofobiams zoliams yra tik truputį didesnis kaip vandeniui todėl, kad liofobių zolių koncentracija yra aplamai maža, tuo tarpu kaip liofilių zolių klampumas yra žymiai didesnis už vandens klampumą (aplamai už dispersijos mediumo klampumą) ir, be to, dar tasai klampumas žymiai auga didėjant koncentracijai.

Skysčio paviršiaus įtempimas yra tikras jo molekulinių traukos jėgų matas ir todėl turi didelės reikšmės nagrinėjant koloidinių tirpalų savybes (dėl paviršiaus įtempimo žiūr. prof. V. Čepinskio „Fizikos Paskaitos“, II skyrius, 40—50 puslap.). Pasirodo, kad liofobių zolių paviršiaus įtempimas yra tas pats kaip ir dispersijos mediumo paviršiaus įtempimas, tuo tarpu kai liofilių zolių paviršiaus įtempimas yra mažesnis už dispersijos mediumo paviršiaus įtempimą. Todėl suprantama, kad liofobus zoliai neadsorbuojami, tuo tarpu kai lio-

filiai zoliai adsorbuojami. Apie koloidų adsorbciją teks mums dar pakalbėti vėliau šito straipsnio pabaigoje ir todėl mes ten ir pabrėšime labiau paviršiaus įtempimo apsireiškimus dviejų skirtingų fazių kontakto srityje.

Žiūrėdami pro ultramikroskopą į ploną koloidinio tirpalo sluoksnį, mes visuomet pastebėsime koloidinių dalelių chaotišką judėjimą, kuris trunka neapribotą laiką, jeigu tik pasirūpinti, kad preparatas neišdžiūtų ir kad į jį nepatektų nešvarumų. Šitie judėjimai yra viena iš charakteringiausių koloidinių tirpalų savybių ir žinomi kaipo Browno judėjimai, nes anglų botanikas Brownas pirmutinis 1827 metais pastebėjo tokius judėjimus, žiūrėdamas per mikroskopą į žiedų sėklos grūdelius skystyje. Panašius judėjimus galima stebėti per



11 pieš.

mikroskopą, jeigu paruošti gumiguto arba mastikos suspensiją vandeny. 11 piešinys yra tokios gumiguto arba mastikos dalelės netvarkingo judėjimo atvaizdas per trumpą laiką (atvaizdas čia smarkiai padidintas). Taškais čia parodytos dalelės padėtys įvairiais laikais. J reiškia dalelės pradžios padėtį, o E galutiną padėtį per tam tikrą laiką. Sujungę tiesia linija taškus J ir E, mes gausime vadinamą gulsčią judėjimo komponentą X per tam tikrą laiką t. Kadangi čia judėjimas labai netvarkingas ir dalelė tiesiog klaidžioja, tai tasai judėjimas dažnai vadinamas eratišku. Ilgainiui buvo įrodyta, kad nei šviesa, nei konvekcijos srovės negali būti šitų Browno judėjimų priežastimi, kad šitie judėjimai visiškai nepriklauso nuo išorinių vibracijų ir labai mažai tepriklauso nuo suspenduotų dalelių prigimties ir kad šitie judėjimai, kaip jau pasakyta anksčiau nesiliauja, jeigu tik apdrausti nuo nešvarumų ir nuo išdžiuvimo.

1888 metais prancūzas Gouy pirmutinis tinkamai interpretavo šituos Browno judėjimus. Einant kinetine dujiškos ir skystos medžiagos būklių teorijaGouy manė, kad suspenduotų dalelių nesiliaująs judėjimas yra impulsų vaisius, suteikiamų toms dalelėms dispersijos mediumo molekulėmis. Garsus Sorbonos fizikas Perrin'as taip pat aiškina šituos Browno judėjimus ir mato juose vieną iš aiškiausių kinetinės dujų ir skyčių teorijos įrodymų. Suspenduotos dalelės stumdomos be paliovos judančių dispersijos mediumo molekulių, nelyginant kaip garlaivis blaškomas bangų. Stovėdami ant jūros kranto, mes nematome bangų didesniame atokume, bet mes matome garlaivio svyravimus. Taip pat mes nematome dispersijos mediumo molekulių judėjimo, bet mes per ultramikroskopą matome molekulių stumdomas koloidines daleles (žiūr. „Fizikos Paskaitos", II skyrius, 102, 103 pusl.).

Taigi koloidinių dalelių Browno judėjimams galima taikyti kinetinės teorijos išvedžiojimus. Tai ir padarė minėtas jau Perrin'as 1909 metais, studijuodamas įvairių suspensijų sedimentacijos pusiausvirą, ir iš šitų studijų gavo tą pati Avogadro skaičių, kuris anksčiau buvo nustatytas dujoms, taikant dujiškai būklei kinetinę teoriją. Tuo buvo galutinai įrodyta kinetinė Browno judėjimų prigimtis, ir todėl mes čia trumpai atpasakosime Perrin'o argumentaciją.

Kinetinė dujų teorija duoda tokią formulę dujų spaudimui:

$$p = \frac{Nm\,c^2}{3v}.$$

Iš čia seka: $pv = \frac{Nm\,c^2}{3} = \frac{2}{3}\frac{Nm\,c^2}{2} = RT$. Taigi $\frac{Nm\,c^2}{2} = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}pv$. Bet $\frac{Nm\,c^2}{2}$ yra kinetinė dujų energija, jeigu mes tūryje v turime N dujų molekulių. Vadinasi, vienos molekulės kinetinė energija bus: $E_k = \frac{3}{2}\frac{RT}{N} = \frac{3}{2}\frac{pv}{N}$ arba, jeigu $v = 1$, tai $E_k = \frac{3}{2}\frac{p}{N}$.

Įsivaizduokime dabar sau labai aukštą cilinderį su bet kuria suspensija. Nesunku suprasti, kad, pasiekus pusiausvirą, šitos suspensijos dalelės pasidalys šitame suspensijos stulpe taip, kaip pasidalina oro dalelės atmosferos stulpe gravitaci-

jos jėgos įtakoje. Vadinasi, žemesnieji stulpo sluoksniai bus tankesni arba didesnės koncentracijos, o aukštesnieji sluoksniai bus retesni arba mažesnės koncentracijos. Prileisime, kad, pasiekus suspensijai pusiausvirą mūsų cilindery, mes turėsime n dalelių tūrio vienete tokiame sluoksnyje suspensijos, kurio aukštis yra h (h reiškia sluoksnio atokumą nuo cilinderio dugno). Tad suspensijos sluoksnyje, kurio aukštis yra h + dh, mes turėsime tūrio vienete n — dn dalelių.

Suspensijos dalelės pusiausviroje yra dviejų jėgų įtakoje: osmotinės jėgos ir gravitacijos jėgos. Iš viršuj duotos lygties vienos molekulės kinetinei energijai $E_k = {}^3/_2 \frac{p}{N}$ seka: $p = {}^2/_3 N E_k$. Kadangi lygmėje h mes turime n dalelių, o lygmėje h + dh turime n — dn dalelių, skaitant tūrio vienetui, tai suspenduotų dalelių osmotinis spaudimas lygmėje h bus: $P_1 = {}^2/_3 n E_k$, o lygmėje h + dh bus $P_2 = {}^2/_3 (n - dn) E_k$. Taigi osmotinių spaudimų skirtumas bus $P_2 - P_1 = - {}^2/_3 dn E_k$. Tegu mūsų cilinderio skerspiūvio plotas s cm.^{2}. Tad veikiančių nurodytose lygmėse osmotinių jėgų skirtumas yra $- {}^2/_3 s\, dn\, E_k$. Šitas jėgų skirtumas yra difuzijos priežastis. Bet mes nagrinėjame suspensiją pusiausviroje, tai reiškia tokiomis sąlygomis, kada difuzija nebeturi vietos. Vadinasi, tokiomis sąlygomis osmotinių jėgų skirtumas yra balansuotas gravitacijos jėgų skirtumu tose pačiose lygmėse. Pažymėsime vienos dalelės tūrį ženklu φ, jos tankumą ženklu d ir mediumo tankumą ženklu δ. Osmotinių jėgų veikimas atkreiptas nuo didesnių koncentracijų į mažesnes, t. y. iš apačios aukštyn mūsų atsitikime. Gravitacijos jėga veikia žemyn ir vienai dalelei ta jėga yra lygi $\varphi (d - \delta) g$. Tarp dviejų lygmių atokume dh viena nuo antros suspensijos tūris yra s . dh ir tame tūryje mes turime n . s . dh dalelių. Taigi visa gravitacijos jėga, traukianti daleles žemyn tarp dviejų suspensijos lygmių yra ns . dh $\varphi (d - \gamma) g$. Pusiausviroje šita jėga yra lygi osmotinių jėgų skirtumui. Vadinasi,

$$- {}^2/_3 s\, dn\, E_k = n\, s\, dh\, \varphi\, (d - \delta) g \text{ arba } {}^2/_3 \frac{dn}{n} E_k = \varphi (d - \delta)\, dh.\, g.$$

Mums svarbu nustatyti veikiančių jėgų santykis dviem suspensijos lygmėms atokume h cm. viena nuo antros. Tegu apatinės lygmės tūrio vienete yra n_0 dalelių, o viršutinės lygmės n dalelių. Tad integruodami viršuj duotą diferencinę lygtį,

kairiąją jos pusę ribose nuo n_o iki n, o dešiniąją pusę ribose nuo o iki h, mes gausime tokią lygtį:

$$^2/_3 E_k \ln \frac{n_o}{n} = \varphi (d-\delta) gh. \quad \text{Bet } E_K = {}^3/_2 \frac{RT}{N} \text{ ir } \varphi = {}^4/_3 \pi r^3$$

jeigu mes suspenduotos dalelės stipiną pažymėsime ženklu r. Atsižvelgdami į tai ir pereidami prie decimalinių logaritmų, mes turėsime, galiausiai, tokią lygtį:

$$2{,}303 \frac{RT}{N} \lg \frac{n_o}{n} = {}^4/_3 \pi r^3 g (d-\delta) h.$$

Šita lygtis įgalina mus apskaityti N, t. y. molekulių skaičių vienoje medžiagos gr. mol. (Avogadro skaičių). Reikia tik bandymais surasti santykis $\frac{n_o}{n}$ dviejose suspensijos lygmėse, d suspenduotų dalelių tankumą ir r dalelių stipiną. Šituos dydžius Perrin'as nustatė taip.

Jis paruošė dvi suspensijas vandeny: gumiguto ir mastikos, rūpestingai frakcinio centrifugavimo metodu pasiekęs dalelių vienodumo vienoje ir antroje suspensijose. Šitoms suspensijoms $\frac{n_o}{n}$ nustatyti, jis naudojosi smarkaus padidinimo mikroskopu su mikrometrais ir atatinkama bandymo kamera, kokia naudojasi fiziologai, skaitydami kraujo raudonuosius kūnelius, nes dėl labai smarkaus mikroskopo padidinimo regėjimo lauko gilumas buvo apribotas. Nustatant mikroskopą ant įvairių gilumų, galima buvo suskaityti suspenduotas daleles įvairiose lygmėse. Aišku, kad vidutinis dalelių skaičius, surastas bet kuriose dviejose lygmėse, duoda šitą santykį.

Suspenduotų dalelių tankumą d Perrin'as nustatė dviem būdais. Pakankama gumiguto arba mastikos dalelių porcija (kaip jau paminėta, dalelės buvo suvienodintos centrifugavimu) buvo atsargiai išdžiovinta temperatūra 110°C, paskum temperatūra buvo pakelta tiek, kad galima būtų gauti klampų skystimą, ir pagaliau šito skystimo aušinimu buvo gauta kieta stiklo pavidalo masė. Šitos stiklinės masės lyginamasai svoris buvo nustatytas suspenduojant ją žinomo tankumo KBr tirpale.

Antras Perrin'o pavartotas metodas buvo toks. Jis paėmė du vienodus tūrius vandens ir suspensijos masių m_1 ir m_2. Iš-

garinęs suspensiją, atsargiai išdžiovinęs ją ir atsvėręs sausus likučius, jis nustatė suspenduotų dalelių masę m_3 suspensijos masėje m_2. Iš čia išeina vandens tūris suspensijoje $\frac{m_2 - m_3}{D}$, jeigu vandens tankumą pažymėsime ženklu D. Antra vertus, tyro vandens tūris yra $\frac{m_1}{D}$. Taigi suspenduotų dalelių tūris yra $V = \frac{m_1}{D} - \frac{m_2 - m_3}{D}$ ir todel $d = \frac{m_3}{D}$. Ir vienu ir kitu būdu Perrinas gavo beveik tuos pačius skaičius d.

Norėdamas surasti suspenduotų dalelių stipiną r, Perrin'as panaudojo J. J. Thomsono metodą elektriškai užtaisytoms dalelėms suskaityti, ir Stokeso formulę veikiančiai slenkančią vienodu greitumu dalelę jėgai $F = 6\pi\eta r v$. Čia v reiškia slenkančios dalelės greitumą, r — tos dalelės stipiną ir η — mediumo klampumą. Esant suspensijai pusiausviroje, gravitacijos jėga, kuri varo daleles žemyn, turi būti lygi šiai Stokeso jėgai. Vadinasi, $^4/_3 \pi r^3 (d-\delta) g = 6\pi\eta r v$. Remiantis šita lygtimi ir galima surasti r, jeigu tiesioginiais bandymais bus nustatytas dalelės greitumas v. Perrin'as pavartojo kapiliarinį vamzdį, pripildytą suspensija, ir su mikroskopo pagalba sekė per tam tikrą laiką suspenduotų dalelių slinkimą šitame vertikaliai pastatytame kapiliariniame vamzdyje nuolatine temperatūra. Tokiu būdu jis surado v (tiksliau sakant, Perrin'as čia sekė kapiliariniame vamzdyje suspensijos pragiedrėjimą).

Norėdamas įrodyti Stokeso formulės galiojimą ir suspensijoms, Perrin'as atliko stipino r matavimą ir modifikuotu metodu. Perrin'as pastebėjo, kad, suteikus suspensijai silpnai rūkščią reakciją, dalelės, kontakte su kapiliarinio vamzdžio sienomis, prilipdavo prie tų sienų, tuo tarpu kai dalelių judėjimas skysčio masėje nesikeitė. Tokiu būdu galima buvo pašalinti iš suspensijos visas daleles ir jas suskaityti. O žinant visą paimtą bandymui suspensijos tūrį, nesunku buvo surasti vidutinis dalelių skaičius 1 $cm.^3$. Galiausiai, žinant visą suspenduotos medžiagos kiekį, nesunku buvo apskaityti vienos dalelės tūris ir iš čia surasti jos stipinas. Šituo modifikuotu metodu surastas r labai gerai sutapo su r, nustatytu Thomsono metodu. Tokiu būdu Perrin'o buvo įrodyta, kad Stokeso metodas galima taikyti ir suspensijoms.

Perrin'as atliko iš viso 5 bandymų serijas su gumiguto suspensija ir tiek pat su mastikos suspenija. Ir vienu ir antru atveju jam teko skaityti po keletą tūkstančių dalelių. Iš šitų bandymų Perrin'as gavo kaipo vidutinį dydį $N = 6{,}9 \cdot 10^{23}$, remdamasis gumiguto suspensija ir $N = 7 \cdot 10^{23}$, remdamasis mastikos suspensija. Tiksli Avogadro konstantos vertė yra $6{,}06 \cdot 10^{23}$. Tai yra vidutinis dydis, nustatytas daugybe įvairių metodų. Taigi Perrin'o skaičius pakankamai gerai sudera su šituo tiksliai nustatytu skaičiumi, ir todėl šitame rezultate reikia matyti stiprią paramą Browno judėjimų kinetinei interpretacijai. Dėl skirtumo Perrin'o rezultatų ir kitais būdais nustatytos Avogadro konstantos reikia atsižvelgti į sunkumą aprašytų čia matavimų ir stebėjimų ir dar į tai, kad Perrin'as laikė savo suspenduotas daleles elektriškai neutralėmis, tuo tarpu kai jos yra elektriškai užtaisytos.

Vėlesniais laikais Perrin'o bandymai buvo pakartoti. Taip, Nordlundas sekė Browno judėjimus koloidiniuose gyvsidabrio tirpaluose, fotografuodamas koloidinių dalelių judėjimus. Remdamasis keliolika bandymais, Nordlundas randa $N = 5{,}9 \cdot 10^{23}$.

Fletcher'is ir Millikan'as sekė Browno judėjimus, suspenduodami dujose labai mažą alyvos lašelį. Kadangi dujose atokumai tarp molekulių yra žymiai didesni kaip skysčiuose, tai tokiomis sąlygomis ne tik susidūrimų skaičius tarp alyvos lašelio ir dujų molekulių yra žymiai mažesnis, bet ir vidutinis lašelio atliktas kelias nuo vieno susidūrimo iki sekančio susidūrimo yra žymiai ilgesnis. Todėl, tokiomis sąlygomis yra daug patogiau sekti Browno judėjimus ir galima daug tiksliau nustatyti Avogadro konstantą. Iš tikrųjų, iš 6000 Fletcherio ir Millikano matavimų išeina $N = 6{,}03 \cdot 10^{23}$.

Paminėsime čia dar vieną būdą šitam skaičiui N surasti. Tegu gulsčia dalelės perstumos komponenta per laiką t bus X (žiūr. 11 pieš. $X = JE$ = tiesi linija, jungianti pradžios ir galutiną dalelės padėtis). Remdamasis kinetine teorija, Einšteinas 1908 metais davė tokią formulę šitai gulsčiai perstumos komponentai: $X^2 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{t}{3\pi r\eta}$. Perrin'as, pasinaudojo šita formule, norėdamas nustatyti N, ir gavo kaipo vidutinį dydį $N = 6{,}85 \cdot 10^{23}$. Perrin'as čia vartojo irgi gumiguto ir mastikos suspensijas, bet, imdamas daleles, sakysime, masti-

kos 0,5 μ stipino ir 5,5 μ stipino. Tokiu būdu jis įrodė, kad, nepaisant didelio dalelių didume ir masėje skirtumo, skaičius N išeina tas pats.

Paėmę keturkampį stiklo indą, pripylę jį vandens arba homogeninio tirpalo ir sukoncentravę ant vieno indo šono su linzės pagalba šviesą, mes nematysime vandeny arba tirpale šviesos tako, nematysime šviesos kūgio, žiūrėdami į spindulių taką iš šono. Bet jeigu mes stiklo indą pripildysime koloidiniu tirpalu arba emulsija, tai, žiūrėdami į šviesos spindulių taką iš šono, mes pastebėsime šviesos kūgį (t. y. pastebėsime skystime išsikėtusius šviesos spindulius). Vadinasi, koloidinės dalelės išsklaido šviesą ir mes, dėka tam išsklaidymui, matome šviesos spindulių eigą. Bet koloidinės dalelės ne tik išsklaido šviesą, jos tą šviesą dar poliarizuoja. Iš tikrųjų, žiūrėdami į šviesos kūgį koloidiniame tirpale per Nikolo prizmą ir sukdami tą prizmą, mes pastebėsime tai silpnėjimą, tai stiprėjimą šviesos kūgio tirpale. Aprašytas čia fenomenas iš esmės yra tas pats, dėka kuriam mes matome dulkes tamsiame kambaryje, kada žiūrime į šviesą, patekusią į kambarį per langinės plyšį, iš šono. Dulkės išsklaido šviesą. Šitas fenomenas buvo išaiškintas Tyndalio, ir todėl jis ir žinomas kaipo Tyndalio fenomenas. Juo, kaip jau mes matėme, remiasi ultramikroskopo išradimas. Žydri dangaus spalva pareina nuo mėlynos šviesos, išsklaidytos oro dalelėmis. Kitų spalvų spinduliai oro dalelių absorbuojami. Šita žydri dangaus šviesa irgi yra poliarizuota, nes, žiūrint į ją pro Nikolo prizmą, ir sukant tą prizmą, ta mėlyna šviesa tai silpnėja, tai stiprėja. Ilgą laiką buvo manoma, kad tiktai suspensijos, emulsijos ir koloidiniai tirpalai išsklaido ir poliarizuoja šviesą, ir todėl šitame buvo matomas labai charakteringas pažymys, kuriuo suspensijos, emulsijos ir koloidiniai tirpalai skiriasi nuo homogeninių tirpalų. Reikia tačiau pasakyti, kad vidutiniški cukraus tirpalai ir kai kurių kitų medžiagų homogeniniai tirpalai rodo irgi Tyndalio fenomeną. Vadinasi, einant šviesai per tokius tirpalus, matomas šviesos kūgis. Bet vis dėlto ir šiandien dar dažnai, kada greitai reikia išspręsti klausimą, ar mes turime homogeninį tirpalą ar koloidinį tirpalą, žiūrma, ar, einant šviesai per skystimą, reiškiasi Tyndalio fenomenas ar ne. Bet, sprendžiant apie koloidinio tirpalo pobūdį iš Tyndalio fenomeno, rei-

kalingas tam tikras atsargumas, nes, kaip jau pasakyta, Tyndalio fenomenas kai kada reiškiasi ir homogeniniuose tirpaluose. Be to, galima dažnai supainioti fluorescencijos apsireiškimą su Tyndalio fenomenu, ypač, kad kai kada ir fluorescencijos šviesa yra poliarizuota kaip ir koloidinių dalelių išsklaidyta šviesa. Bet imant visa tai galvon, galima naudotis Tyndalio fenomenu, norint atskirti koloidinį tirpalą nuo homogeninio tirpalo.

Labai charakteringas suspensijų, emulsijų ir koloidinių tirpalų pažymys yra tas, kad tokių tirpalų dalelės yra elektriškai užtaisytos, teigiamai arba neigiamai, tuo tarpu kai tirpalas pats pasilieka elektriškai neutralus todėl, kad kiekviena emulsijos arba koloidinio tirpalo dalelė apsupta dispersijos mediumo dalelėmis, užtaisytomis priešinga elektra. Paimsime U-vamzdį, įpilsime į jį $Fe(OH)_3$ zolio, įkišime į abidvi U-vamzdžio šakas platinos elektrodus ir paleisime srovę 110 arba 120 voltų įtempimo. Geležies zolis tamsiai raudonos spalvos. Per keletą minučių mes pastebėsime, kad anodo srityje spalva skaidrėja, o katodo srityje tirštėja. Per pusvalandį ar daugiau anodo srityje tirpalo spalva bus skaidri kaip vanduo, o katodo srityje spalva bus ypatingai tiršta ir raudona. Mes galime išaiškinti šitą fenomeną tik tuo, kad koloidinės $Fe(OH)_3$ dalelės yra užtaisytos teigiama elektra, ir todėl elektrovaromosios jėgos poveiky tos dalelės slenka katodo link (neigiamo polio link).

Jeigu mes būtumėm pripildę U-vamzdį As_2S_3 zoliu auksiniai geltonos spalvos ir atlikę tokį pat bandymą, tai mes būtumėm pastebėję, kad auksiniai geltona spalva tirštėja anodo srityje ir silpnėja katodo srityje. Iš čia mes būtumėm padarę išvadą, kad koloidinės dalelės As_2S_3 užtaisytos neigiama elektra.

Aprašytasis čia fenomenas žinomas kaipo „elektroforėzė“ arba „kataforėzė“ ir yra labai charakteringas suspensijoms, emulsijoms ir koloidiniams tirpalams. Šitas fenomenas pirmą kartą buvo pastebėtas 1809 metais Maskvos fiziko Reusso, kurs sekė elektrostatinio lauko įtaką suspensijoms, ypač kaolino suspensijoms.

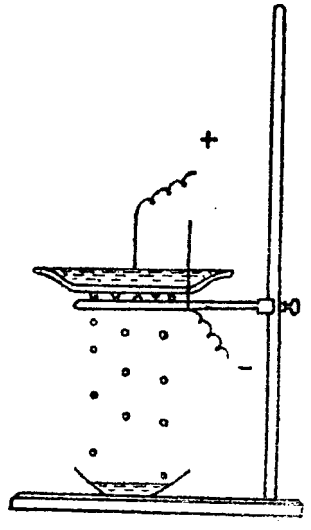
Panašiais bandymais įvairių hidrozolių elektros įlydžių nustatytą rūšį rodo ši lentelė:

	Elektroteigiamai užtaisytos dalelės	Elektroneigiamai užtaisytos dalelės
	Metalų hidroksidai	Visi metalai
Anilino dažai	Metilvioletas	Metalų sulfidai
	Metileno mėlis	Anilino mėlis
	Magdala rauda	Indigo
	Bismarko juodymas	Eozinas
	Hemoglobinas	Krakmolas

Trumpai paliesime čionai Šveicarijos chemiko Goppelsroeder'o labai praktišką metodą, kuriuo greitai galima išspręsti, kokios rūšies elektros įlydis yra ant koloidinių dalelių. Paėmę du filtravimo popieriaus lapeliu, įmerksime vieną iš jų į $Fe(OH)_3$ koloidinį tirpalą, o antrą į lazurkos tirpalą. Pirmojo tirpalo dalelės užtaisytos teigiamai, antrojo neigiamai. Šituo antruoju atveju koloidas (mėlynas) lipa aukštyn su vandeniu per filtravimo popierių ir net gali pakilti iki 20 cm. virš tirpalo lygmės. Tuo tarpu geležies hidroksidas smarkiai atsilieka nuo vandens, t. y. vanduo pasiekia žymiai aukštesnę padėtį popieriaus lapelyje, kaip $Fe(OH)_3$. Taigi, kada koloidas kartu su dispersijos mediumu difuzijos keliu skleidžiasi per popieriaus lapelį, tai toksai koloidas užtaisytas neigiamai, o jeigu jis difuzijoje atsilieka nuo vandens, tai jis užtaisytas teigiamai.

Kyla klausimas, iš kur atsiranda šitie elektros įlydžiai ant koloidinių dalelių. Paprasčiausias į šitą klausimą atsakymas toks. Kada mes sudarome tarp dviejų kūnų kontaktą arba triname tuos kūnus vieną į antrą, tai kūnas, kuris pasižymi didesne dielektrine konstanta, užsitaiso teigiama elektra, o kūnas, mažesnės dielektrinės konstantos, užsitaiso neigiama elektra. Tai yra prityrimo faktas, o juo galima išaiškinti „elektriškos endosmozės" fenomeną, irgi surastą Reusso 1807 metais. Kietų kūnų dauguma kontakte su vandeniu užsitaiso neigiamai, o pats vanduo užsitaiso elektriškai teigiamai. Taigi paėmę indą, įdėję į šitą indą diafragmą iš akytos medžiagos, sakysime, iš silpnai apdeginto kaolino taip, kad indas būtų padalintas į dvi atskiras viena nuo antros dalis, pripylę šitą indą paprastu vandeniu, įkišę į tą vandenį iš abiejų diafragmos pusių platinos elektrodus ir paleidę srovę, mes pastebėsime per tam tikrą laiką, kad vandens lygmė katodo srityje stovės žymiai aukščiau nekaip anodo srityje. Vadinasi, van-

duo, užtaisytas elektriškai teigiamai ir elektrovaromosios jėgos poveiky slenka iš anodo srities į katodo sritį. Tai reiškia, kad diafragma užtaisyta elektriškai neigiamai. Vanduo kils katodo srityje tol, kol jo hidrostatiniu spaudimu bus kompensuota elektriška jėga (potencialo gradientas). Jeigu mes tokį indą užuot pripildžius vandeniu pripildysime silpna rūkštimi, tai vanduo kils aukštyn anodo srityje, vadinasi, tokiu atveju vanduo bus užtaisytas neigiamai, o diafragma teigiamai. Pripildę indą su diafragma silpnu šarmu, mes pastebė-



12 pieš.

sime, kad vanduo kils aukštyn katodo srityje. Vadinasi, šituo atveju, kaip ir su tyru vandeniu, vanduo bus užtaisytas teigiamai, o diafragma neigiamai. Taigi čia savaime veržiasi sugestija, kad diafragmos įlydis pareina nuo tų ionų, kurių tirpale yra daug. Rūkščiame tirpale mes turime daug vandenilio ionų, diafragma adsorbuoja vandenilio ionus ir per tat užsitaiso teigiamai, o vanduo užsitaiso neigiamai, nes vandeny mes turime tada anionų perteklių. Kada indas su diafragma pripildytas šarmu, tai mes ten turime daug hidroksilo ionų, ir todėl diafragma adsorbuoja tuos hidroksilo ionus ir užsitaiso neigiamai, o vanduo tada užsitaiso teigiamai. Bet kada inde su diafragma mes turime paprastą vandenį, kuriame koncent-

racija vandenilio ir hidroksilo ionų yra lygios, tai diafragma irgi užsitaiso neigiamai. Iš čia mes darome išvadą, kad esant H ir OH vienodoms koncentracijoms, diafragma smarkiau adsorbuoja OH. Mes tada kalbame apie selektyvę diafragmos adsorpciją.

Čia trumpai paminėsime vieną labai ryškų bandymą, kuriuo galima demonstruoti elektriškos endosmozės fenomeną. 12 piešinys atvaizduoja aparatą. Mes čia turime štatyvą su geležiniu žiedu. Ant to žiedo padėta neglazuruoto porcelano lėkštė. Lėkštė pripilta vandens. Į lėkštę įmerktas švino diskas, kuris yra anodu, o geležinis žiedas yra katodu. Ant štatyvo lentos apačioj padėta kita lėkštė. Jeigu prie anodo ir katodo prijungti elektrovaromąją jėgą 110 arba, dar geriau, 220 voltų, tai tuojau ima skverbtis per viršutinės lėkštės dugną vanduo ir gausingais lašais krinta į apatinę lėkštę. Pertraukus srovę, sustoja ir vandens lietus iš viršutinės lėkštės į apatinę. Dalykas toks: vanduo čia užtaisytas teigiamai ir todėl, einant srovei, varomas į katodą, t. y. į geležinį žiedą. Nutraukus srovę, nebėra jėgos, ir vanduo nebesiskverbia per lėkštės dugną[1]).

Su visais čia paliestais faktais tenka skaitytis nagrinėjant suspenduotų dalelių elektros įlydžių kilmę, ar mes turime suspensiją ore ar vandeny, ar mes turime emulsiją ar koloidinį tirpalą. Visais tokiais atsitikimais mes turime reikalo su heterogenine sistema. Vadinasi, visais tokiais atvejais mes turime kontakte bent dvi skirtingas fazes. Vadinasi, ant abiejų fazių turi pasireikšti priešingi elektros įlydžiai, einant elektros susidarymo kontakto teorija. Bet yra faktų, kurių negalima išaiškinti šita kontakto teorija. Pavyzdžiui, $Fe(OH)_3$ hidrozolis, paruoštas arba hidrolizės metodu arba chemiškos pakaitos metodu, veikiant geležies chloridą amonio karbonatu ir pakankamai ilga dialize pašalinant elektrolitų likučius, susideda iš teigiamai užtaisytų dalelių. Bet Powis parodė, kad galima gauti koloidinį $Fe(OH)_3$ tirpalą su neigiamai užtaisytomis dalelėmis. Jeigu paimti pakankamą kiekį silpno šarmo

[1]) Visų paprasčiausiai elektriška endosmozė demonstruojama taip. Imama U-vamzdis, į gulsčią jo dalį įkišamas vatos kamštis, pripilama paprasto vandens ir leidžiama srovė: vanduo kyla katodo srityje.

KOH ir į šitą šarmą pamaži pilti silpnią $FeCl_3$ tirpalą, maišant, tai susidaro $Fe(OH)_3$ koloidinis tirpalas, kuriame $Fe(OH)_3$ dalelės užtaisytos neigiamai. Vadinasi, ta pati medžiaga ir tame pačiame mediume gali būti užtaisyta ir teigiamai ir neigiamai. Todėl šituo atsitikimu taikyti kontakto teorijos negalima.

Kitas pavyzdys, tai albuminas. Albumino koloidinis tirpalas, kaip parodė Hardy, susideda iš visiškai neutralių dalelių, jeigu tik tas tirpalas dializės keliu paliuosuotas nuo elektrolitų likučių. Vadinasi, šitas tirpalas nereiškia kataforėzės fenomeno. Bet jeigu prie tokio albumino tirpalo pridėsime šarmo, tai albumino dalelės įsigyja neigiamus įlydžius, nes, atliekant su albumino tirpalu kataforėzės bandymą, albuminas renkasi anodo srityje. Antra vertus, jeigu prie albumino tirpalo vandeny pridėsime rūkšties, tai albumino dalelės lieka užtaisytos teigiamai, nes, atliekant kataforėzės bandymą, jos renkasi katodo srityje. Vadinasi, ir čia ta pati koloidinė medžiaga gali būti užtaisyta ir teigiamai ir neigiamai, ir gali būti neutrali.

Bet šitais dviem atsitikimais irgi savaime veržiasi sugestija, kad koloidinių dalelių elektros įlydis pareina nuo tų ionų, kuriuos adsorbuoja koloidinės dalelės. Kadangi vandeny albuminas neutralus, tai reikia pripažinti, kad jo adsorpcijos dėl $H^{\cdot}$ ir OH' yra vienodos. Rūkštame tirpale mes turime daug vandenilio ionų ir todėl albuminas adsorbuoja $H^{\cdot}$ ir per tat užsitaiso teigiamai, o šarminiame tirpale mes turime daug OH', tat albuminas adsorbuoja tuos ionus ir užsitaiso neigiamai.

Ruošdami $Fe(OH)_3$ koloidinį tirpalą hidrolizės būdu arba chemiškos pakaitos reakcija, mes turėsime daug $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ionų ir todėl $Fe(OH)_3$ dalelės adsorbuoja tuos ionus ir užsitaiso teigiamai. O ruošdami $Fe(OH)_3$ koloidinį tirpalą Powiso metodu, mes turime maža $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ionų ir sulyginti daug OH' ionų (iš šarmo KOH) ir todėl $Fe(OH)_3$ dalelės adsorbuoja tuos hidroksilo ionus ir užsitaiso neigiamai. Taigi greta su kontakto teorija, mes turime dar ionų adsorpcijos teoriją tikslu išaiškinti koloidinių dalelių elktros įlydžių kilmei. Bet kaip yra faktų, nesuderinamų su kontakto teorija, taip yra ir faktų, nesuderinamų su ionų adsorpcijos teorija. Pavyzdžiui, platina hidrozoliuose užtaisyta neigiamai, kaip ir kitų metalų hidrozolių dalelės. Bet galima paruošti platinos koloidinį tirpalą

chloroforme $CHCl_3$. Šitame tirpale platinos dalelės užtaisytos teigiamai. Apie ionų adsorpciją čia netenka kalbėti, nes $CHCl_3$ ne elektrolitas ir jokių ionų jame nėra. Antra vertus, šitas atsitikimas rodo, kad koloidinių dalelių įlydis pareina ir nuo dispersijos mediumo ir nuo įvairių apystovų, kuriomis koloidinis tirpalas ruošiamas.

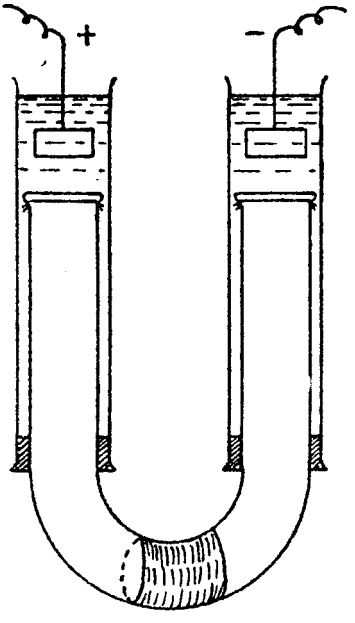
Kada metalų koloidiniai tirpalai ruošiami Bredigo metodu, tai koloidinių dalelių neigiamus įlydžius galima aiškinti adsorpcija kompleksinių anionų, kurie susidaro iš metalų oksidų, o metalų oksidai susidaro dezintegruojant metalus volto lanku vandeny. Kalbėdami apie šitą būdą koloidiniams tirpalams ruošti, mes jau pažymėjome, kad tokius tirpalus galima stabilizuoti pridėjus prie jų labai mažus šarmo arba halidų kiekius. Aišku, kad čia kaipo stabilizatoriai veikia arba hidroksilo ionai arba halogenų ionai. Tai irgi remia ionų adsorpcijos teoriją.

Bet šiaipjau reikia pasakyti, kad ne viena iš atpasakotų čia teorijų neišaiškina koloidinių dalelių elektros įlydžių kilmės visais atsitikimais. Tenka manyti, kad koloidinių dalelių elektrofikacija yra itin painus dalykas ir elektros įlydžio prigimtis pareina ir nuo kontakto ir nuo ionų adsorpcijos ir, galiausiai, nuo dispersijos mediumo ypatumų. Prie šitų dalykų mes dar grįšime, kada užsiimsime koloidų koaguliacijos problema, o dabar užsiimsime klausimu, kaip nustatyti koloidinių dalelių elektros įlydžių didumą ir jų elektros potencialą.

Kadangi koloidų tirpalas elektriškai neutralus, tai Helmholtz'as priima, kad kiekviena koloido dalelė apsupta priešingai užtaisytomis mediumo dalelėmis. Trumpai sakant, užtaisyta, sakysime, neigiama elektra koloido dalelė, apsupta iš visų pusių teigiamai užtaisytomis mediumo dalelėmis, sudaro Helmholtz'o vadinamą dvigubą elektrišką sluoksnį. Tokia sistema yra elektriškai neutrali, ir aprašytas anksčiau kataforėzės fenomenas būtų visiškai negalimas, neprileidžiant tam tikro relatyvaus judrumo šito elektriško dvigubo sluoksnio arba, konkrečiau kalbant, tam tikro „slidumo" vieno sluoksnio antro sluoksnio atžvilgiu. Remdamasis šita savo dvigubo sluoksnio teorija, Halmholtz'as išveda koloidinės dalelės elektriškam potencialui tokią formulę: $V = \frac{4\pi}{D} \cdot \frac{\eta v}{X}$ Čia v reiškia dalelės greitumą cm. per sekundę potencialo gra-

diento X poveiky (kataforėzės metu veikianti elektriška jėga), η reiškia koloidinio tirpalo klampumą, D dielektrinę dispersijos mediumo konstantą ir V koloidinės dalelės potencialą. Taigi, sekant koloidinių dalelių greitumus v kataforezės metu ir žinant η, X ir D, galima surasti koloidinės dalelės potencialas.

Antra vertus, dalelės elektros įlydis yra $e = VC$, kur C reiškia Helmholtz'o dvigubo sluoksnio elektrišką talpumą, vadinasi, $C = \frac{4\pi r^2 D}{4\pi d} = \frac{r^2}{d} \cdot D$. Čia r reiškia koloidinės da-



13 pieš.

lelės stipiną, kuris, laikant, kad šita dalelė yra sferinės formos, nustatomas jau viršuj aprašytu būdu, o d reiškia atokumą tarp abiejų elektrišku sluoksnių. Šitas atokumas d yra molekulinio didumo (apie 10^{-6} cm.) ir, vadinasi, yra daug sykių mažesnis nekaip dalelės stipinas r.

Imdami šita galvon, mes prieisime prie tokios formulės dalelės įlydžiui $e = VC = V\frac{r^2}{d} . D$. Taigi, nustačius dalelės elektrišką potenvialą kataforėzės bandymu, nustačius r, pri-

ėmus $d = 10^{-6}$ cm. ir žinant D, galima apskaityti dalelės elektros įlydis.

Kataforėzės bandymai, reikalingi dalelės potencialo ir įlydžio nustatymui, atliekami įvairiais aparatais, iš kurių mes čia aprašysime Noyes'o aparatą, kuris yra sulyginti paprastas ir tuo pačiu laiku suteikia galimybės gan tiksliai išmatuoti koloidinės dalelės greitumą v (žiūr. 13 pieš.). Čia mes turime U-vamzdį 15 cm. aukščio ir 3 cm. vidujinio diametro. To vamzdžio galai hermetiškai aprišti ploniausia briedžio oda, kokia vartojama aukso apdirbimui juveliro dirbtuvėje. Apačioje sulenktos vamzdžio dalies pačiam vidury yra apskrita skylė (nedidelė), kurią galima uždaryti, užvilkus ant tos skylės plono kaučuko žarnos gabaliuką, kaip rodo 13 piešinys. Šitas U-vamzdys, apvertus jį galais žemyn, per skylę pripildomas tiriamuoju koloidiniu tirpalu taip, kad vamzdyje nepasiliktų nė vieno oro burbuliuko. Užtempus ant skylės kaučuko muftą, vamzdys vėl atverčiamas galais aukštyn. Ant abiejų U-vamzdžio šakų užmaunami du stiklo vamzdžiai didesnio diametro ir hermetiškai privaromi su kaučuko žiedų pagalba. Šitų užmautų vamzdžių galai yra 5 cm. aukščiau už uždarytus plona oda U-vamzdžio galus. Šitie du išoriniai vamzdžiai pripildomi paprastu vandeniu, kuris pakankamai leidžia elektrą. Į šitą vadinamą laidumo vandenį įleidžiami du platinos elektrodai, kaip rodo 13 pieš. Prie elektrodų prijungiama elektrovaromoji jėga (nuolatinės srovės) 110 arba, dar geriau, 220 voltų. Potencialų skirtumas tarp pačių elektrodų matuojamas tam tikru voltmetru. Nustačius tarp elektrodų atokumą ir padalinus potencialų skirtumą į šitą atokumą, gaunama potencialo gradientas = X = elektros jėgai. Be to dar, į tinklą įjungiamas ampermetras arba vario voltametras kontroliuoti srovės krypčiai ir stiprumui. Tokiomis sąlygomis teigiamai užtaisytas koloidas slenka žemyn kairioje aparato šakoje, o neigiamai užtaisytas koloidas slenka žemyn dešinioje aparato šakoje (pirmuoju atveju dalelė slenka katodo link, o antruoju atveju — anodo link). Per 5—10 minučių judėjimas galima puikiai sekti, nes susidaro labai aiški riba tarp slenkančio koloidinių dalelių sluoksnio ir vandens (vanduo skaidrus virš šitos ribos). Taigi šitos ribos judėjimas ir sekamas per tam tikrą laiką, saky-

sime, per pusvalandį, su nedidelio katetometro pagalba. Labai svarbu atliekant tokius bandymus turėti koloidinius tirpalus, išvalytus nuo elektrolitų likučių pakankamai ilgos dializės pagalba, nes tokie elektrolitų likučiai yra priežastimi konvekcijos srovių, kurios maskuoja koloidinių dalelių judėjimą.

Lamb'as, kuris yra atlikęs ypatingai daug tokios rūšies matavimų, naudojosi elektros įlydžio apskaitymui truputį modifikuota Helmholtz'o formule, būtent: $v = X\frac{\varrho}{\beta}$. Šitoje formulėje ϱ reiškia dalelės elektros įlydžio tankumą, o $\beta = \frac{\eta}{l}$. Čia η reiškia vėl koloidinio tirpalo klampumą, o l vadinamą „slidumo laipsnį" dalelės artimiausio mediumo dalelių sluoksnio atžvilgiu. Kaip jau pasakyta, neprileidžiant tokio slidumo tarp mediumo ir koloidinių dalelių, visiškai nesuprantama būtų kataforėzė.

Kadangi $\varrho = \frac{e}{4\pi r^2}$ (čia e — dalelės elektros įlydis, o $4\pi r^2$ — sferinės dalelės paviršius), tai, atsižvelgiant į viršuj duotą Lamb'o formule $v = X\frac{e}{4\pi r^2}\cdot\frac{l}{\eta}$ arba $Xe = 4\pi r^2 \eta v \cdot \frac{1}{l}$. Bet kaip jau mes matėme, $e = V\frac{r^2}{d}\cdot D$. Vadinasi,

$$X \cdot V \cdot \frac{r^2}{d} \cdot D = 4\pi r^2 \eta v \frac{1}{l} \text{ arba } V = \frac{4\pi}{D} \cdot \frac{\eta v}{X} \cdot \frac{d}{l}.$$

Tai ir yra Lamb'o modifikuota Helmholtz'o formulė. Dėl dydžių d ir l galima aiškiai pasakyti tik vieną, kad jie yra molekulinio didumo, bet tiksliai nustatyti vieną ir antrą dydį nėra galimybės ir todėl, Lamb'as savo matavimuose ir kiti dažniausiai laiko juos lygiais, vadinasi, priima $\frac{d}{l} = 1$ ir tada mes pasiliekame prie Helmholtz'o formulės.

Sekančios dvi lentelės duoda: 1) koloidinių dalelių greitumus potencialo gradientui 1 voltas, padalintas į 1 cm. ir 2) koloidinių dalelių potencialus voltais, apskaitytus sulig Helmholtz'o formulės.

Koloidinių dalelių greitumai.

Įlydžio ženklas		greitumas v
Pt	—	$20{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm. per sekundę
Au	—	$21{,}6 \cdot 10^{-5}$ „ „ „
Ag	—	$23{,}6 \cdot 10^{-5}$ „ „ „
Bi	+	$11{,}0 \cdot 10^{-5}$ „ „ „
Pb	+	$12{,}0 \cdot 10^{-5}$ „ „ „
Fe	+	$19{,}0 \cdot 10^{-5}$ „ „ „

Iš šitos lentelės matome, kad įvairių masių dalelės pasižymi beveik tuo pačiu greitumu. Bismuto, švino ir geležies zolių + įlydis galima išaiškinti tik tuo, kad tie zoliai daugiausia sudaryti iš metalų hidroksidų.

Koloidinių dalelių potencialai voltais.

Pt	— 0,031 voltų
Au	— 0,033 „
Ag	— 0,036 „
Pb	+ 0,018 „
Bi	+ 0,017 „

Ir čia to paties ženklo įlydžio potencialai beveik vienodi. Dėl švino ir bismuto zolių + ženklo viršuj paaiškinta.

Nustačius potencialą V iš formulės $e = V \frac{r^2}{d} . D$ apskaitoma elektros įlydis e. Pavyzdžiui, platinos zolio dalelėms $r = 2 . 10^{-5}$ cm. (nustatomas ultramikroskopu), $D = 80$ (vandens dielektrinė konstanta), $d = 5 . 10^{-8}$ cm. ir $V = -0{,}031$ voltų arba $-\frac{0{,}031}{300}$ elektrostatinių potencialo vienetų

Taigi platinos zolio dalelėms

$$e = -\frac{0{,}031}{300} \cdot \frac{(2.10^{-5})^2}{5.10^{-8}} \cdot 80 = -8.10^{-5}$$

elektrostatinių vienetų. Panašaus didumo yra ir kitų metališkų zolių elektros įlydžiai. Vadinasi, jie yra apie 100.000 sykių didesni negu elektrono įlydis $4{,}77 . 10^{-10}$ elektrostatinių vienetų.

Jeigu koloidinių dalelių judėjimams taikyti Stokeso dėsnį, tai išeina skirtingas nuo Helmholtz'o formulės reiškinys elektros įlydžiui e. Jeigu potencialo gradientas X, tai veikianti da-

lelę elektriška jėga Xe. Šitai jėgai priešinasi trynimo jėga, kuri, anot Stokeso yra lygi $\sigma\pi\eta rv$. Vadinasi, $Xe = \sigma\pi\eta rv$ ir $e = \frac{6\pi\eta rv}{X}$ (ir dalelės potencialui taikant Stokeso formulę, išeina kitas reiškinys, būtent: $V = \frac{6\pi}{D} \cdot \frac{\eta v}{X}$. Taigi iš Stokeso formulės gauname sidabro zolio dalelėms $e = 8 . 10^{-6}$ elektrostatinių vienetų, vadinasi, žymiai mažesnį įlydį. Kaip jau mes matėme, Perrin'as įrodė, kad koloidinėms dalelėms galima taikyti Stokeso dėsnį. Toliau mes pasipažinsime su chemišku metodu dalelių įlydžiui nustatyti (būtent, su elektros įlydžio nustatymu, koaguliuojant zolius ionais $Al^{\cdots}$). Šitas metodas duoda dar didesnius skaičius kaip Helmholtz'o formulė. Sutinkant su Perrin'u, kad Stokeso formulė visiškai tinkanti dalelės stipinui r apskaityti iš jos greitumo v, tenka abejoti, ar ta pati formulė tinka dalelės įlydžiui e nustatyti, nes išreikšdami elektrišką jėgą kaipo Xe, mes priimame dalelę už tašką, kuriame sukoncentruotas įlydis e. Galima manyti, kad Stokeso formule apskaitytas e yra žymiai mažesnis nekaip tikra vertė e. Bet šiaipjau skirtumai įvairiais metodais surastų e galutinai neišaiškinti.

Kai dėl zolių laidumo, tai tasai laidumas mažai skiriasi nuo vandens laidumo. Tyro vandens lyginamasai laidumas, kaip jau mes matėme, yra $0{,}04 . 10^{-6}$ mho. Liofobiai zoliai laidumo atžvilgiu artinasi prie vandens laidumo juo labiau, juo rūpestingiau jie išvalyti nuo elektrolitų likučių dializės keliu. Liofiliai zoliai leidžia elektrą geriau, bet pašalinant iš jų elektrolitų likučius ir jų laidumas mažėja ir, sakysime, titnago rūkšties zolio laidumas pasiekia dydį $100 . 10^{-6}$ mho, o želatinos zolio laidumas pasiekia dydį $68 . 10^{-6}$ mho. (Šitie matavimai atlikti Whitney ir Blake). Vadinasi, liofilių zolių laidumas nedidelis, bet vis dėlto žymiai didesnis už tyro vandens laidumą. Antra vertus, Pauli parodė, kad albumino zolis visiškai neleidžia elektros, jeigu tiktai tasai zolis rūpestingai išvalytas nuo elektrolito likučių dializės keliu. Šita albumino savybė yra, tur būt, sąryšy su albumino prigimtimi, nes albuminai yra labai artimi amino rūkštims, o visos amino rūkštys yra blogi elektros laidininkai.

Charakteringiausias koloidiniams tirpalams chemiškas pažymys yra jų susivertimas arba koaguliacija elektrolitų poveiky. Atliekant kataforėzės bandymus koloidas, susitaupęs to ar kito elektrodo srityje, dažnai koaguliuoja. Šitą koaguliaciją galima aiškinti tik tuo, kad elektrodo įlydis neutralizuoja koloidinių dalelių priešingą elektros įlydį. Tada tarp atskirų koloidinių dalelių nustoja veikę atsparos jėgos, ir dalelės gauna progos burtis didesniais agregatais, kurie galų gale ir pasirodo kritulių pavidalu. Taigi kitaip negalima suprasti ir koloidų koaguliacijos labai mažų elektrolitų kiekių įtakoje. Jeigu mes turime neigiamai užtaisytas koloidines daleles, tai elektrolito kationai neutralizuoja tuos neigiamus įlydžius, o kada koloidinės dalelės teigiamai užtaisytos, tai elektrolito anionai neutralizuoja tuos teigiamus įlydžius. Ir vienu ir kitu atveju, nustojus tarp koloidinių dalelių veikti elektriškoms atsparos jėgoms, jos gauna progos sudaryti didesnius agregatus ir todėl pasirodo kritulių pavidalu. Jau seniai buvo žinoma, kad dulkes iš oro galima pašalinti elektros išlydžiais. Garsus chemikas Ramsay'us sugebėjo druskomis pasiekti dumblo ir molio suspensijų sedimentaciją. Tai yra tas pats dalykas, kaip ir koloidų koaguliacija. Pasirodo, kad juo didesnis iono valentingumas, juo mažesnio elektrolito kiekio pakanka koaguliuoti tam tikram koloido kiekiui. Aplamai priimta laikyti koaguliacijos gale dydį, atvirkščią tam elektrolito kiekiui, kurio reikia koaguliuoti visam koloido kiekiui. Sekanti lentelė rodo, kaip pareina šita koaguliacijos galė nuo iono valentingumo. Ši lentelė liečia koaguliaciją As_2S_3 zolio, kurio dalelės užtaisytos elektriškai neigiamai, vadinasi, čia veikia kationai. Koaguliacijos galė druskos KJ priimta už vienetą.

Druska	Koaguliacijos galia
KJ	1,0
KCl	2,5
Na_2SO_4	2,5
$CaCl_2$	80,0
$MgCl_2$	182,0
$ZnSO_4$	60,0
Al_2Cl_6	1518,0
$Al_2(SO_4)_3$	957,0

Iš šitos lentelės aiškiai matyti, kad juo didesnis kationo valentingumas, juo didesnė elektrolito arba, tiksliau sakant, to elektrolito kationo koaguliacijos galė. Bet išreikšti šitą koaguliacijos galę kokia nors tikslia matematiška formule negalima, nes, pavyzdžiui, $CaCl_2$ koaguliacijos galė 80, o $MgCl_2$ — 182. Vadinasi, dvivalenčio iono $Mg^{\cdot\cdot}$ efektas yra daugiau kaip 2 sykiu smarkesnis už dvivalenčio iono $Ca^{\cdot\cdot}$ efektą. Kadangi šitie du elektrolitai turi tą patį anioną, tai smarkesnį kationo $Mg^{\cdot\cdot}$ veikimą tenka aiškinti specifiniais santykiais tarp šito kationo ir koloidinės dalelės As_2S_3. Antra vertus, iš tos pačios lentelės matyti, kad smarkiausiai veikia trivalentis kationas $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Bet tas pats kationas $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ veikia žymiai smarkiau kaipo Al_2Cl_6 negu kaipo $Al_2(SO_4)_3$. Taigi tenka padaryti išvadą, kad į to paties kationo koaguliuojantį veikimą turi įtakos anionas. Taigi ir čia mes prieiname prie reikalo skaitytis su specifiniais santykiais tarp koloidinių dalelių ir pridėto elektrolito kationų ir anionų.

Prie tokių pat išvadų mes prieiname sekdami teigiamai užtaisytų koloidų koaguliaciją elektrolitais. Tai matyti iš šios lentelės, kuri paimta iš Freundlich'o darbų ir liečia koaguliaciją $Fe(OH)_3$ zolio elektrolitais. Lentelėje parodytos minimum koncentracijos įvairių elektrolitų, išreikštos gramekvivalentais litrui, reikalingos tam, kad galima būtų koaguliuoti tam tikrą kiekį $Fe(OH)_3$ zolio.

Elektrolitas	Koncentracija
NaCl	0,00925 ckc./litr.
KCl	0,00903 „ „
$\frac{BaCl_2}{2}$	0,00984 „ „
KNO_3	0,0119 „ „
$\frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	0,0140 „ „
K_2SO_4	0,000204 „ „
$MgSO_4$	0,000217 „ „
H_2SO_4	0,0005 „ „

Iš šitos lentelės matyti, kad dvivalentis anionas SO''_4 veikia daug smarkiau už vienvalenčius anionus Cl' ir NO'_3, nes tam pačiam efektui pasiekti reikalinga gangreit 50 sykių silp-

nesnė koncentracija K_2SO_4 arba $MgSO_4$ kaip koncentracija KCl arba KNO_3. Bet ir čia reiškiasi specifinių santykių koloidinės dalelės ir aniono įtaka, nes, pavyzdžiui, $Ba(NO_3)_2$ efektas yra žymiai silpnesnis už $BaCl_2$ efektą. Vadinasi, Cl ionai veikia smarkiau už NO_3 ionus. Antra vertus, sieros rūkšties veikimas yra silpnesnis kaip $MgSO_4$ arba K_2SO_4 veikimas. Taigi čia matyti aiški antrojo iono įtaka į koaguliaciją, nes tų trijų elektrolitų anionas tas pats.

Šitos dvi lentelės patvirtina taisyklę, paskelbtą dar 1882—1884 metais Schulze, būtent, kad **priešingo ženklo ionai yra visų smarkiausi precipitatoriai ir kad tų ionų precipitacijos galia yra juo didesnė, juo aukštesnis iono valentingumas.** Šita taisyklė buvo vėliau (1900 metais) patvirtinta Hardy'o, Linderio ir Pictono ir žinoma kaipo Schulze-Hardy dėsnis.

Whetham'as, remdamasis paminėtų čia tyrinėtojų darbais, darė pastangas duoti šitam Schulze-Hardy dėsniui kiekybinę išraišką. Jis manė, kad koaguliuojanti to paties ženklo ionų galė yra tiesioginiai proporcinga tam tikrai konstantai, pakeltai į laipsnį, kuris yra lygus iono valentingumui. Vadinasi, pažymėję mono, dvi ir trivalenčių ionų koaguliacijos galias iš eilės ženklais P_1, P_2, P_3 ir konstantą ženklu K, mes turėsime tokį santykį: $P_1 : P_2 : P_3 = K : K^2 : K^3$.

Reikia tačiau pasakyti, kad šitas Whetham'o santykis pasitvirtina tik išimtinais atsitikimais, o daugumoje atsitikimų santykis nėra toks paprastas ir todėl, kad Whetham'o santykis ignoruoja antrojo iono (iono partnerio) įtaką, o ta įtaka neabejotina, kaip matyti iš dviejų viršuj duotų lentelių. Taigi vadinamas Schulze-Hardy dėsnis nėra kiekybinis dėsnis ir teturi tik apytikrės reikšmės.

Koloidų koaguliaciją galima padaryti ne tik pridedant mažus elektrolitų kiekius, bet ir keliant arba žeminant temperatūrą. Kai kuriais atsitikimais ta koaguliacija pasirodo grįžtamasai procesas. Taip, aušinant karštą želatinos tirpalą, jis koaguliuoja, virsta geliu, o šildant šitą gelį, jis virsta koloidiniu tirpalu. Tą pat galima pasiekti su kai kuriais koloidais, nekeičiant jų temperatūros, o mažinant ar didinant pridėto elektrolito kiekį, kitaip sakant, didindami to paties elektrolito kiekį, mes galime gelį paversti zoliu, o mažindami šito elektrolito kiekį — iš zolio gauti gelį. Tuo tik ir tegalima aiškinti

tą šiandien konstatuotą vaidmenį, kurį koloidinė būklė vaidina paprastose chemiškose operacijose. Ta pati neorganinė medžiaga gali būti precipituota įvairiose formose, pavyzdžiui, bario sulfatas gali būti precipituotas kristališkoje formoje ir koloidinių drebulių formoje, kurie tačiau ilgainiui virsta kristališka forma. Tokiais atsitikimais koloidinė būklė zolio arba gelio formoje, matyti, vaidina laikinos pereinamosios būklės vaidmenį.

Tiksliai nustatant elektrolito kiekį, reikalingą tam tikram koloido kiekiui precipituoti, galima apskaityti koloidinės dalelės elektros įlydis. Šituo metodu Burton'as pirmutinis nustatė sidabro koloidinių dalelių elektros įlydį, koaguliuodamas sidabro koloidą $Al_2(SO_4)_3$ (vadinasi, smarkiai veikiančių kationų $Al^{\cdots}$). Burton'as matavo neigiamai užtaisytų sidabro koloidinių dalelių greitumą, pridėdamas prie sidabro koloido vis didesnius ir didesnius $Al_2(SO_4)_3$ kiekius. Ši lentelė duoda Burton'o matavimo rezultatus.

Pridėta gr $Al^{\cdots}$ 100 cm.³ tirpalo	Specifin. elektros laidumas 18° C.	Greitumas Ag^- cm. per sek.	
0	$31 \cdot 10^{-6}$	$22{,}4 \cdot 10^{-5}$	cm. (slenka anodo link)
$14 \cdot 10^{-6}$	$30{,}3 \cdot 10^{-6}$	$7{,}2 \cdot 10^{-5}$	„ „
$38 \cdot 10^{-6}$	$29{,}7 \cdot 10^{-6}$	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$	„ (slenka katodo link)
$77 \cdot 10^{-6}$	$28{,}5 \cdot 10^{-6}$	$13{,}8 \cdot 10^{-5}$	„ „

Burton'as darė šituos bandymus su 100 cm.³ sidabro koloidinio tirpalo, kuriame buvo iš viso 6,5 miligramų sidabro. Tokio koloidinio tirpalo laidumas, kaip ir galima buvo laukti, maža tesiskiria nuo vandens laidumo ir elektrovaromosios jėgos poveiky neigiamos sidabro koloidinės dalelės slenka anodo link. Įdedant į šitą tirpalą $Al_2(SO_4)_3$, laidumas mažėja ir sidabro dalelių greitumas mažėja. Peržengus tam tikrą $Al_2(SO_4)_3$ kiekį, sidabro dalelių judėjimo kryptis apsiverčia: dalelės slenka katodo link, vadinasi, jų įlydis darosi teigiamas. Taigi iš šitos lentelės matyti, kad pridėdami $Al_2(SO_4)_3$, mes mažiname sidabro dalelių neigiamą įlydį, neutralizuojame jį ir galiausiai suteikiame toms dalelėms teigiamą įlydį. Mažėjant neigiamam įlydžiui, mažėja ir dalelių greitumas, kas seka ir iš Helmholtz'o formulės $V = \frac{4\pi}{D} \cdot \frac{\eta \cdot v}{X}$, nes, mažėjant elektros įlydžiui, mažėja ir potencialas V. Kada $Al^{\cdots}$ pridėtas

toks kiekis, kad sidabro dalelių neigiamas įlydis neutralizuotas, tai $V = O$ ir, vadinasi, $v = O$. Šitokia padėtis vadinasi izoelektrišku tašku (pavadinimas Hardy). Iš duotos čia lentelės išeina, kad toksai izoelektriškas taškas pasiekiamas tada, kai prie sidabro koloidinio tirpalo pridėta $26 . 10^{-6}$ gr. Al''' (šita Al''' koncentracija surandama interpoliacijos keliu). Šitas Al''' kiekis vadinasi kritiška koncentracija, nes, pridedant daugiau, prasideda koloido koaguliacija. Reikia pasakyti, kad šitas metodas koloidinių dalelių greitumo matavimo ir izoelektrinio taško nustatymo, pridedant koaguliuojančio elektrolito, yra vienas iš tiksliausių metodų koaguliacijos taškui nustatyti.

Ultramikroskopiškais tyrinėjimais nustatyta, kad sidabro vienos koloidinės dalelės tūris yra $2 . 10^{-14}$ cm.^{3}. Priimsime, kad koloidinių dalelių tankumas yra toks pat, kaip ir sidabro tankumas, būtent 10,5. Tad 1 dalelės masė yra $2 . 10^{-14} . 10,5$ ir iš viso 100 cm.^{3} koloidinio tirpalo mes turime

$$\frac{0,0065}{2.10^{-14} \cdot 10,5} = 3.10^{10}$$

sidabro koloidinių dalelių. Antra vertus, 1 gramionas Al''' turi elektros įlydį 3.96540 kulonų. Taigi 1 gramas Al''' turi $\frac{3.96540}{27}$ kulonų, o $0,26 . 10^{-6}$ gramų turi teigiamą įlydį

$$\frac{3.96540 . 26.10^{-6}}{27} = 0,289 \text{ kulonų.}$$

Vadinasi, šitas skaičius neutralizuoja neigiamą įlydį $3 . 10^{10}$ sidabro dalelių. Iš čia išeina vienos sidabro dalelės įlydis $\frac{0,289}{3.10^{10}} = 9,6 . 10^{-12}$ kulonų $= 9,6 . 10^{-13}$ elektromagnetinių vienetų $= 9,6 . 10^{-13} . 3 . 10^{10} = 2,8 . 10^{-2}$ elektrostatinių vienetų.

Kaip jau mes anksčiau matėme, Lamb'as, remdamasis Helmholtz'o formule, apskaito 1 dalelės įlydį kaipo $8 . 10^{-5}$ elektrostatinių vienetų. Einant Stokeso formule išeina $8 . 10^{-8}$, o chemišku metodu gaunama $2,8 . 10^{-2}$. Mes jau matėme, kad Stokeso formulė duoda per mažą skaičių ir nurodėme to priežastį. Antra vertus, Burtono metodas duoda neabejotinai per didelį skaičių ir štai kodėl: Powis 1914 m. parodė, kad ko-

loidų koaguliacija prasideda dar prieš pasiekiant potencialui tarp koloidinės dalelės ir mediumo vertę O, ir kad yra tam tikra kritiška šito potencialo vertė, kuri Powiso apskaitymais yra apie $\pm 0{,}03$ voltų. Vadinasi, koaguliacija prasideda tada, kada potencialas tarp koloidinės dalelės ir mediumo darosi mažesnis už šitą kritišką vertę. Taigi išeina, kad nevisas pavartotas elektrolito kiekis dalyvauja koaguliacijoje, ir todėl Burtono apskaitytas elektros įlydis be abejo yra per didelis. Tokiomis aplinkybėmis reikia skaityti tinkamiausiu metodu koloidinių dalelių elektros įlydžiui nustatyti Lambo metodą, kuris remiasi Helmholtz'o formule, ir laikyti Lambo skaičius tinkamiausiais.

Dėl koaguliacijos mechanizmo reikia prileisti, kad koloido dalelės adsorbuoja priešingo ženklo ionus. Toksai prileidimas remiasi tuo faktu, kad kartu su koloidu iš tirpalo iškrinta ir ionai. Pavyzdžiui, koaguliuojant neigiamą As_2S_3 zolį $BaCl_2$ precipitate randama $Ba(OH)_2$, tuo tarpu kai skystoje fazėje randama HCl. Bet jau mes matėme, kad Schulze-Hardy dėsnis yra labai apytikris apibendrinimas. Galima pripažinti tik vieną dalyką, kad aplamai daugiavalenčiai ionai adsorbuojami priešingo ženklo koloidinių dalelių smarkiau už vienvalenčius arba dvivalenčius ionus. Bet tikslių kieybinių santykių šituo atveju mes neturime, ir todėl 1915 metais amerikietis Bancroftas paskelbė vadinamą selektyvės adsorpcijos koaguliacijos teoriją. Einant šita teorija, koaguliacijai turi reikšmės ne tik iono įlydžio didumas, bet ir selektyvė iono adsorpcija koloidų. Dažnai šita selektyvė adsorpcija turi daug didesnės įtakos koaguliacijai kaip iono elektros įlydžio didumas (kitaip sakant, iono valentingumas). Būna taip, kad koloidas adsorbuoja įvairius ionus, bet nevienodai: vieną joną jis gali adsorbuoti išimtinai arba jis gali adsorbuoti 2 ir net 3 ionus, bet vieną iš jų smarkiau negu kitus. Todėl anot Bancrofto relatyvė ionų koaguliacijos galia pareina nuo relatyvės ionų adsorpcijos koloidinėmis dalelėmis. Prie tokių išvadų veda ir dvi anksčiau duotos lentelės, kurios liečia koaguliaciją įvairiais neigiamo ir teigiamo koloidų elektrolitais. Bet ypatingai stiprią paramą Bancrofto teorija randa Odeno darbuose apie koloidinės sieros koaguliaciją įvairiais elektrolitais. Ši lentelė paimta iš Odeno tyrinėjimų.

Druska	Minimum koncentrac. gr. atomais kationo 1 litr.	Atominė precipitacijos galia
HCl	6	0,16
LiCl	0,913	1,1
NaCl	0,153	6,1
KCl	0,021	47,5
CsCl	0,009	108,0
Na_2SO_4	0,176	5,6
K_2SO_4	0,025	39,7
$Sr(NO_3)_2$	0,0025	385,0
$Mn(NO_3)_2$	0,0096	105,0
$AlCl_3$	0,0044	227,0
$BaCl_2$	0,,0021	475,0

Iš šios lentelės visų pirma matyti, kad $H^{\cdot}$ precipitacijos galė yra labai maža. Kadangi sieros dalelės koloidiniame tirpale yra užtaisytos neigiamai, tai šituose Odeno bandymuose kationai yra precipitatoriai. Bet selektyvė kationo adsorpcija sieros koloidinėmis dalelėmis aiškiai matyti iš šitos lentelės. Pavyzdžiui, koaguliacijos galė CsCl yra daugiau kaip 100 sykių smarkesnė negu koaguliacijos galė LiCl. Čia abudu kationai $Cs^{\cdot}$ ir $Li^{\cdot}$ vienvalenčiai. Paėmę dvivalenčius kationus, sakysime, $Mn^{\cdot\cdot}$ ir $Sr^{\cdot\cdot}$ t. y. paėmę druskas $Mn(NO_3)_2$ ir $Sr(NO_3)_2$, mes pamatysime, kad $Sr^{\cdot\cdot}$ ionų koaguliacijos galė yra gangreit 4 sykius didesnė kaip $Mn^{\cdot\cdot}$ ionų koaguliacijos galė. Galiausiai trivalenčio $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ iono koaguliacijos galė pasirodo žymiai silpnesnė negu dvivalenčių ionų $Sr^{\cdot\cdot}$ ir $Ba^{\cdot\cdot}$ koaguliacijos galė. Taigi aišku, kad adsorpcija $Cs^{\cdot}$ ionų sieros koloidinėmis dalelėmis yra smarkenė negu $Li^{\cdot}$ ionų ir adsorpcija dvivalenčių ionų $Sr^{\cdot\cdot}$ ir $Ba^{\cdot\cdot}$ yra smarkesnė kaip trivalenčių $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ionų. Todėl šitie Odeno tyrinėjimai yra parama Bancrofto selektyvės adsorpcijos teorijai. Reikia pasakyti, kad panašiai kaip sieros koloidinės dalelės elgiasi ir koloidinės platinos, sidabro, mastikos ir albumino dalelės. Visais šitais atvejais mes turime reikalo su ionų selektyve adsorpcija.

Kadangi koloidų koaguliacija sudaroma koloidinių dalelių įlydžių neutralizacija, tai savaime suprantama, kad priešinga elektra užtaisyti koloidai precipituoja vieni kitus. Paruošime hidrolizės keliu arba chemiškos pakaitos reakcija koloidinį

tirpalą $Fe(OH)_3$ ir veikiant silpną tirpalą As_2O_3 sieros vandenilio vandeniu pagaminsime koloidinį tirpalą As_2S_3. Dialize paliuosuosime abudu šituos tirpalus nuo elektrolitų. $Fe(OH)_3$ dalelės, kaip mes jau matėme, užtaisytos teigiamai, o As_2S_3 dalelės — neigiamai. Paimsime tokius kiekius vieno ir kito koloidinių tirpalų, kad jų priešingų ženklų įlydžiai būtų lygūs didumo atžvilgiu (reikia paimti 150 cm.^{3} $Fe(OH)_3$ tirpalo ir 200 cm.^{3} As_2S_3 tirpalo). Tuos du tirpalus dabar supylus į didesnę stiklo bonką, susidaro kritulys kuokštomis ir tame krituly mes turime $Fe(OH)_3$ gelio ir As_2S_3 gelio mišinį. Virš šito kritulio skystimas pasidaro visiškai skaidrus.

Taigi turint tokius du koloidinius tirpalus: vieną elektriškai teigiamą, o antrą elektriškai neigiamą, galima nustatyti trečiojo koloidinio tirpalo elektros įlydžio ženklą. Jeigu, sakysime, supylus dalį to trečiojo koloidinio tirpalo ir $Fe(OH)_3$ tirpalo įvyksta koaguliacija, tai reiškia, kad trečiojo tirpalo koloidinės dalelės užtaisytos neigiamai. Jeigu koaguliacija įvyksta supylus to trečiojo tirpalo dalį su As_2S_3 tirpalu, tai trečiojo koloidinio tirpalo dalelės užtaisytos teigiamai.

Iš Biltzo tyrinėjimų išeina, kad ir koaguliacija koloidų koloidais yra specifinio pobūdžio fenomenas, vadinasi, ir čia veikia Bancrofto suponuota selektyvė adsorpcija. Tai matyti iš sekančių Biltzo davinių, kurie liečia visišką koaguliaciją aukso koloidinio tirpalo, kuriame buvo iš viso 1,4 miligramų aukso, įvairiais koloidais:

CeO_2	Fe_2O_3	ThO_2	ZrO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
4	3	2,5	1,96	0,3	0,1—0,2

Apatiniai skaičiai reiškia parodytų koloidų miligramus 1,4 miligramų aukso koaguluoti. Visi šitie koloidai užtaisyti teigiamai, o koloidinės aukso dalelės užtaisytos neigiamai. Tagi išeina, kad visų smarkiausiai veikia Al_2O_3 ir visų silpniausiai CeO_2. Selektyvės adsorpcijos pobūdis reiškiasi ir tuo, kad panašūs koloidai, kaip Fe_2O_3, Cr_2O_3 ir Al_2O_3 arba CeO_2, ThO_2, ZrO_2 veikia nevienodai.

Antra vertus, koaguliuojant 24 miligramus As_2S_3 (neigiamai užtaisytos dalelės) tais pačiais koloidais, kurie buvo pavartoti aukso koaguliacijai, gaunami tokie vaisiai:

Fe_2O_3	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3
15	6	4	2	2	0,5

Vadinasi, šituo atveju veikia visų smarkiausiai Cr_2O_3 koloidas ir visų silpniausiai geležies oksido koloidas. Taigi veikimas tarp šitų koloidų ir As_2S_3 yra kitoks negu tarp tų pačių koloidų ir aukso koloidinių dalelių.

Visa tai, kas iki šiol pasakyta apie koloidų koaguliaciją, liečia liofobius koloidus. Liofilių koloidų koaguliacija yra daug painesnis dalykas ir toli gražu ne tiek išaiškintas, kaip liofobių koloidų koaguliacija. Visų pirma liofilių zolių precipitacija apsilenkia su Schulze-Hardy dėsniu. Gal tik, taip sakant, šito dėsnio pėdsakus galima matyti tame, kad, sakysime, albumino koaguliacijai reikalingos žymios sulyginti koncentracijos šarminių ir žemės šarminių metalų druskų, tuo tarpu kai albuminas galima precipituoti labai silpnais sunkiųjų metalų druskų tirpalais. Aplamai tokių koloidų, kaip želatina ir albuminas, precipitacija yra neapgręžiamas procesas, nors kai kurios druskos sudaro ir apgręžiamą precipitaciją. Bet ir tokiais atvejais, palikus medžiagą stovėti, procesas ilgainiui darosi neapgręžiamas.

Ypatingos įtakos liofilių koloidų elgesiui turi temperatūra. Pamažu šildant albumino hidrozolį, pagaliau pasiekiama tokia temperatūra, prie kurios albuminas koaguliuoja. Bet kokios rūšies procesai veda prie tos koaguliacijos ligi šiol neišaiškinta. Nustatyta tiktai, kad silpnai rūkšti albumino tirpalo reakcija yra būtina koaguliacijos sąlyga, tuo tarpu kai rūkšties perteklius arba visiška rūkšties stoka yra priežastimi to, kad pakilus temperatūrai ne visas albuminas koaguliuoja, bet jo dalis lieka tirpale. Nedideli įvairių druskų kiekiai turi didelės įtakos albumino koaguliacijos temperatūrai. Aplamai didinant pridedamųjų druskų kiekį koaguliacijos temperatūra iš pradžios auga, pasiekia tam tikrą maksimumą ir paskum vėl krinta. Kai kada, pridedant druskų, pasiekiama nuolatinė koaguliacijos temperatūra.

Želatina elgiasi visiškai kitaip negu albuminas todėl, kad želatina yra iš esmės rūkšti medžiaga, tuo tarpu kai albuminas yra amfoterinis kūnas. Šildant želatiną su vandeniu galima paruošti sulyginti koncentruotą želatinos tirpalą. Jeigu šitą tirpalą dabar ataušinti, tai visa jo masė sustingsta ir su-

daro gelį, panašų į stiklą. Bet, šildant, šitą gelį vėl galima paversti zoliu. Vadinasi, čia geliacijos ir zoliacijos procesai yra apgręžiami, nepaisant to, kad negalima aiškiai nustatyti tam tikros temperatūros, kuria įvyksta geliacija arba zoliacija. Ir čia pridėjimas druskų turi įtakos koaguliacijos temperatūrai: kai kurios druskos kelia geliacijos temperatūrą, o kitos ją žemina. Panašiai želatinai elgiasi ir agar-agaro koloidiniai tirpalai.

Bet elektrolitais ir koloidais galima koaguliuoti koloidus ir juos sutirpinti. Taigi elektrolitų ir koloidų įtakoje dažnai geliacijos ir zoliacijos procesai darosi apgręžiami. Kada elektrolito ar kito koloido poveiky gelis tirpsta, tai kalbama apie koloidų peptizaciją, iš analogijos su baltymų peptizacija, nes baltymai peptonų pavidalu yra tirpstančios medžiagos. Bancrofto nuomone, koloidų peptizacija yra ne kas kita, kaip pakankama jų dalelių dezintegracija taip, kad tos dalelės sudaro koloidinį tirpalą. Anot Bancrofto, mes visais atvejais gausime permanentinį koloidinį tirpalą, kada dalelės pasidarys tokios mažos, kad jos bus palaikomos suspensijoje Browno judėjimais. Freundlicho nuomone, bet kuri adsorpcija visuomet reiškia paviršiaus įtempimo sumažėjimą dviejų fazių kontakte. Taigi bet kuri medžiaga, kuri yra kitos medžiagos adsorbuojama, mažina tos kitos medžiagos paviršiaus įtempimą, ir todėl palengvina šitos kitos medžiagos dezintegraciją, kitaip sakant, stengiasi tą kitą medžiagą peptizuoti. Išeinant iš šitų sumetimų, tirpintuvas, neelektrolito tirpalas, ionas, druska ir net kitas koloidas gali peptizuoti koloidą, jeigu tik tos medžiagos mažina koloido paviršiaus įtempimą.

Veikimas KOH pertekliaus į cinko, aliuminio ir chromo hidroksidus yra labai įdomus peptizacijos atsitikimas, turįs reikšmės analitinei chemijai. Paminėtų čia metalų hidroksidai yra geliai, bet jie visi tirpsta šarmo pertekly. Fischeris ir Hertzas pirmutiniai parodė, kad gelis $Cr(OH)_3$ gali būti peptizuotas šarmu. Nagelis patvirtino šitą, filtruodamas $Cr(OH)_3$ zolį per kolodiumo filtrą: per filtrą perėjo bespalvis filtratas, o visas chromas pasiliko ant filtro. Čia hidroksilo ionai palaiko $Cr(OH)_3$ daleles suspensijoje, o filtruojant per kolodiumą tie ionai pašalinami ir todėl koloidas precipituoja ant filtro. Paskum, žinoma, kad $CrCl_3$ tirpale tirpsta nedidelis $Cr(OH)_3$

kiekis. Nagelis kolodiumo filtro pagalba įrodė, kad ir čia mes turime $Cr(OH)_3$ gelio peptizaciją. Taigi $Cr(OH)_3$ tirpsta šarme ne todėl, kad susidaro kompleksinė druska iš šarmo ir chromo oksido, iš dalies ionizuota, kaip buvo manoma chemikų analitikų, bet tirpsta dėl peptizacijos. Su $Zn(OH)_2$ dalykai atrodo kitaip. Bancroftas parodė, kad šviežiai preparuotas $Zn(OH)_2$ peptizuojasi šarmais, bet gautas tokiu būdu tirpalas yra nepastovus ir dažnai per pusę valandos $Zn(OH)_2$ koaguliuoja. Pasilikęs tirpale cinkas yra cinkato formoje. Kai dėl aliuminio, tai čia peptizacija turi labai maža reikšmės ir dažniausiai aliuminį mes turime tirpaluose aliuminato pavidalu.

Stiklas irgi yra koloidinis tirpalas ir vandens veikimą į stiklą aukštomis temperatūromis reikia interpretuoti kaipo stiklo peptizaciją, nes stiklas aukštomis temperatūromis tirpsta vandeny. Taip pat perėjimas $Cu(OH)_2$ į tirpalo būklę sacharozos įtakoje irgi anot Bancrofto yra peptizacija. Įdomus labai faktas yra peptizacija vieno gelio jau peptizuotu antru geliu. Panašius santykius, kaip parodė Bancroftas, mes turime tarp $Fe(OH)_3$ ir $Cr(OH)_3$. Kaip jau mes matėme $Cr(OH)_3$ peptizuojamas šarmu, tuo tarpu kai $Fe(OH)_3$ negalima peptizuoti šarmu. Bet jeigu Cr druska bus dideliame kiekyje sulyginti su Fe druska, tai veikiant tokį mišinį šarmu $Cr(OH)_3$ bus peptizuotas, o $Fe(OH)_3$ adsorbuos peptizuotą $Cr(OH)_3$ ir tokiu būdu $Fe(OH)_3$ bus irgi peptizuotas, vadinasi, bus ištirpintas. Bet jeigu bus Fe druskos perteklius, tai, veikiant šarmu, $Fe(OH)_3$ adsorbuos peptizuotą šarmu $Cr(OH)_3$ ir todėl peptizuotas $Cr(OH)_3$ visas atsidurs $Fe(OH)_3$ nuosėdose ant dugno.

Linderis ir Pictonas parodė, kad As_2S_3 koloidinis tirpalas yra pastovus tik tada, kai tame tirpale yra H_2S likučiai. Vadinasi, H_2S veikia čionai kaipo peptizatorius. Iš tikrųjų, tie tyrinėtojai parodė, kad H_2S perteklium galima sutirpinti As_2S_3 gelį ir atvirkščiai, pašalinant H_2S perteklių, galima vėl koaguliuoti As_2S_3.

Ankštame sąryšyje su čia aprašyta koloidų peptizacija yra vadinamas koloidų apdraudimas nuo koaguliacijos. Tai yra labai svarbu, kad paruoštieji koloidiniai tirpalai galėtų laikytis ilgesnį laiką. Lottermoseris ir Meyeris pastebėjo, kad sidabro koloidinį tirpalą galima stabilizuoti pridėjus į tą tirpalą labai mažą kiaušinio albumino kiekį. Toksai sidabro

tirpalas nekoaguliuoja neribotą laiką. Zsigmondy, Paulis ir kiti konstatavo, kad nedideli želatinos kiekiai stabilizuoja aukso koloidinius tirpalus. Taigi mes čia turime vienų koloidinių tirpalų stabilizaciją kitais koloidais. Šitie kiti koloidai vadinasi prezervatyvais. Be prezervatyvo raudoni aukso koloidiniai tirpalai ilgainiui darosi mėlyni ir galiausiai koaguliuoja. Mėlyna spalva yra stambesnių aukso dalelių agregacijos pažymys ir todėl šitos spalvos pasirodymas reiškia koaguliacijos pradžią. Perėjimą nuo raudonos į mėlyną spalvą galima sudaryti ir elektrolitais. Taip, turėdami koloidinį raudonos spalvos aukso tirpalą ir pridėdami, sakysime, prie 10 cm.^{3} šito tirpalo tam tikrą tūrį 0,0002 N NaCl tirpalo, mes pakeisime raudoną spalvą mėlyna, o pridėję tą patį tūrį 0,002 N NaCl tirpalo, mes koaguliuosime visą auksą. Bet jeigu prie aukso tirpalo bus iš pradžios pridėtas labai mažas želatinos kiekis, tai, pripylus į tokį aukso tirpalą net ir 0,2 N NaCl tirpalo, jokių atmainų nebus.

Situo draudžiamųjų koloidų veikimu koloidinio aukso tirpalą Zsigmondy pasinaudojo įvairių koloidų charakteristikai ir jų suskirstymui (klasifikacijai). Zsigmondy visais atvejais vartojo tą patį aukso koloidinį tirpalą, kuriame buvo iš viso 0,05—0,06 gramų aukso, skaitant vienam tirpalo litrui. Imdamas po 10 cm.^{3} tokio tirpalo, jis pridėdavo prie to tirpalo įvairius draudžiamojo koloido kiekius ir po 1 cm.^{3} 7 N tirpalo NaCl, žiūrėdamas, prie kokio minimalio draudžiamojo koloido kiekio raudona aukso tirpalo spalva nebesikeičia, t. y. nebevirsta mėlyna, vadinasi, žiūrėdamas, koksai minimalis draudžiamojo koloido kiekis sulaiko aukso tirpalą nuo koaguliacijos, pridėjus prie to tirpalo viršuj nurodytą kiekį elektrolito NaCl. Šitą minimalį draudžiamojo koloido kiekį Zsigmondy pavadino „aukso skaičiumi“. Ši lentelė duoda koloidų eilei „aukso skaičius“.

Koloidas	Aukso skaičius mgr.
Želatina	0,005—0,01
Kazeinas (amoniake) . .	0,01
Kiaušinio albuminas . .	0,15—0,25
Gumiarabikumas . . .	0,15—0,25
Dekstrinas	6—12

Krakmolas (kviečių) . .	4—6
Krakmolas (bulvių) . .	25
Natrio oleatas	0,4—1
Cukrus	8
Šlapumo medžiaga (urea) .	8

Klasiškas draudžiamojo koloidų veikimo pavyzdys tai yra dirbtinių rubinų arba Kassijaus purpuro gamyba. Kassijaus purpuru vadinamas stiklas, kuriame randasi nedidelis aukso kiekis, išbarstytas smulkiausių dalelių pavidalu. Vadinasi, čia mes turime kietą koloidinį aukso tirpalą stikle. Aukso dalelės apdraustos čia nuo koaguliacijos koloidinio alavo dioksidu, nes gaminant Kassijaus purpurą, prie stiklo pridedama aukso chlorido, alavo chlorido ir vandens garų, tarp kurių vyksta ši reakcija:

$$3\,SnCl_2 + 2\,AuCl_3 + 12\,H_2O = 2\,Au + 3\,Sn(OH)_4 + 12\,HCl.$$

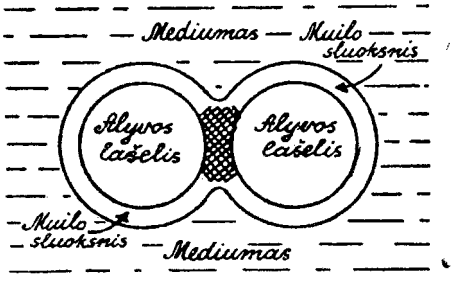
Aplamai liofiliai koloidai vaidina apdraudžiamųjų koloidų vaidmenį liofobių kolodų atžvilgiu. Aiškus dalykas, kad čia mes turime iš esmės tokį pat fenomeną, kaip ir peptizacija, ir todėl tenka šitą apdraudžiamąjį efektą aiškinti visų pirma selektyve adsorpcija apdraudžiamojo koloido tuo koloidu, kuris reikia apdrausti nuo koaguliacijos. Šita selektyvė adsorpcija mažina paviršiaus įtempimą to koloido, kuris reikia apdrausti (mažina paviršiaus įtempimą mediumo sluoksnyje tarp dviejų koloidinių dalelių) ir todėl padeda toms dalelėms pasilikti smulkesnės dispersijos padėtyje. Taigi, ar mes turime reikalo su koloidų koaguliacija, ar su jų peptizacija, ar su jų apdraudimu nuo koaguliacijos, visais atvejais reikia skaitytis su elektrokapiliarinių jėgų veikimu sluoksnyje tarp dispersijos fazės ir dispersijos mediumo. Šitame sluoksnyje, kaip jau mes matėme, ne visuomet, bet dažniausiai susidaro dvigubas elektriškas sluoksnis. Kai kada tas dvigubas elektros sluoksnis yra išdava kontakto tarp dviejų fazių. Dažniausiai tasai sluoksnis yra išdava koloidinių dalelių selektyvinės adsorpcijos kationų arba anionų. Tokiu būdu įsigytieji elektros įkrovimai trukdo koloidinėms dalelėms susiburti didesniais agregatais, trukdo jų koaguliaciją, nebekalbant jau apie tai, kad dvigubas elektros sluoksnis mažina paviršiaus įtempimą ir tuo būdu palengvina smulkesnių dalelių susidarymą. Mes žinome,

kad tokią koaguliaciją galima sudaryti pridedant tos ar kitos neutralės medžiagos, sakysime, šlapumo medžiagos, arba pridedant nedidelius elektrolitų kiekius. Kada veikia elektrolitai, tai savaime suprantama, kad visų pirma koloidinės dalelės adsorbuoja priešingo ženklo ionus ir juo smarkiau, juo didesnis tų ionų valentingumas. Tokiu būdu koloidinių dalelių įlydžiai neutralizuojami ir panaikinamos tos elektriškos atsparos jėgos, kurios trukdo koaguliaciją. Bet mes matėme, kad Hardy-Schulze dėsnis galioja koloidų koaguliacijai tik labai apytikriai. Be to, mes žinome atsitikimų, kada to paties elektriško ženklo ionai kaip koloidų dalelių elektros ženklas, koaguliuoja tas daleles. Pavyzdys — neigiamų suspensijų koaguliacija anionais. Šitas faktas, lygiai kaip ir galimybė koaguliuoti koloidus neutralėmis medžiagomis, verčia pripažinti svarbiausiu koaguliacijos veiksniu selektyvę adsorpciją, kitaip sakant, ypatingą chemišką giminingumą tarp koloidinių dalelių ir tarp tų ar kitų medžiagų (vis tiek, ar jos bus neutralės, ar elektriškai užtaisytos), kurios sudaro koaguliaciją. Šita selektyvė adsorpcija keičia paviršiaus įtempimą kontakto srityje dispersijos fazės ir dispersijos mediumo ir šitos paviršiaus įtempimo atmainos išdava yra koaguliacija, peptizacija ir apdraudimas. Ypatingai reikia su šita selektyve adsorpcija skaitytis atsižvelgiant į paminėtus anksčiau Powiso tyrinėjimus, kuriais įrodytas kritiškos padėties buvimas prieš pasiekiant izoelektrišką tašką, kitaip sakant, įrodyta, kad koaguliacija prasideda prie tam tikro elektriško potencialo tarp dispersijos fazės ir dispersijos mediumo, o ne tada, kada tas potencialas darosi lygus nuliui. Reikia vienok pasakyti, kad selektyvės adsorpcijos klausimas, kuris, be abejo, turi didžiausios reikšmės aprašytiems čia koaguliacijos, peptizacijos ir apdraudimo fenomenams iki šiol nėra kiekybiniai ištirtas, ir todėl daug kas šitoje srityje pasilieka dar neaišku. Galima tikėtis, kad artimiausiu laiku koloidinės chemijos srityje selektyvės adsorpcijos kiekybiniai tyrinėjimai užims labai žymią vietą. Taip pat šiandien dar neišaiškinta galutinai Browno judėjimų reikšmė. Browno judėjimai, iš vienos pusės, be abejo trukdo dalelių susibūrimą, jų koaguliaciją, bet, iš antros pusės, tie judėjimai ir padeda koaguliacijai, nes jie kaip tiktai padeda pakankamam dalelių prisiartinimui, kad pradėtų veikti molekulinės traukos

jėgos tarp dalelių. Bet nėra jokio pamato manyti, kad pasiekus izoelektrišką tašką Browno judėjimai sustoja, kaip mano kai kurie tyrinėtojai, ir todėl prasideda dalelių susibūrimas. Tiesa, dalelių masė dėl adsorpcijos pašalinių dalelių didėja, bet einant lygaus energijos padalinimo principu, kinetinė tokių masingesnių dalelių energija pasilieka ta pati ir mažėja tik jų greitumas. Bet tasai greitumas nepasidaro lygus nuliui. Browno judėjimų stebėjimai per mikroskopą rodo, kad adsorbuojant judančiomis dalelėmis kitas daleles, jų judėjimas mažai keičiasi.

Paėmę du tokius skysčius, kurie netirpsta vienas antrame, sakysime pavyzdžiui, paėmę bet kurią alyvą ir vandenį, tai, turėdami mažą alyvos kiekį ir didelį vandens kiekį ir gerai juos mechaniškai sumaišę, gauname emulsiją, kuri daugeliu atžvilgiu yra panaši koloidiniam tirpalui, nes emulsijos dalelės reiškia Browno judėjimus, reiškia kataforėzės fenomeną ir koaguliuoja koloidų, ionų ir net neutralių medžiagų poveiky. Emulsijos dalelės skiriasi nuo koloidinių dalelių tuo, kad jų diametras yra didesnis kaip koloidinių dalelių (emulsijos dalelių diametras yra apie 10^{-5} cm., o koloidinių dalelių — apie 10^{-6}—10^{-7} cm.) ir dar tuo, kad emulsijos dalelės skystos, o koloidinės dalelės kietos. Šiek tiek pastovią alyvos emulsiją vandeny galima turėti tik tada, kai alyva sudaro nedaugiau kaip 1% viso mišinio. Kada tas nuošimtis didesnis, tai emulsijos dalelės per trumpą laiką susiburia ir pasirodo alyvos sluoksnio pavidalu ant vandens paviršiaus. Bet pridedant į vandenį nedidelius kiekius tam tikrų medžiagų„ kurios vadinasi emulsifikacijos agentais arba paprastai emulsifikatoriais, galima pagaminti alyvos emulsijas su žymiai didesniu alyvos nuošimčiu mišinyje. Pabrėšime čia, kad koloidinėje chemijoje žodis alyva reiškia tokį skystimą, kuris neminša arba blogai minša su vandeniu. Pavyzdžiui, benzolas labai blogai minša su vandeniu, ir todėl be emulsifikatoriaus pagalbos galima emulsifikuoti tik labai mažą benzolo kiekį dideliame vandens tūryje. Bet ir tokia benzolo emulsija bus nepastovi, nes per trumpą laiką benzolo dalelės susiburia ir emulsija persiskiria į du sluoksniu: viršuj benzolo sluoksnis, o apačioj vandens. sluoksnis. Bet ištirpinus vandeny nedidelį kiekį natrio oleato ($C_{17}H_{33}COONa$), su tokiu vandeniu galima pagaminti benzolo emulsiją su žymiai didesniu

benzolo kiekiu, ir ta emulsija bus pakankamai pastovi. Tas pats reikia pasakyti apie emulsiją kerasino vandeny. Be emulsifikatoriaus galima pagaminti tik labai silpną emulsiją. Bet ištirpinus vandeny 1% paprasto muilo, su tokiu vandeniu galima pagaminti kerosino emulsiją, kurioje bus apie 99% kerosino. Tokias emulsijas studijavo Pickeringas ir parodė, kad jos yra labai panašios kietiems kūnams. Taip, paminėta čia kerosino emulsija atrodo kaip „blanc mange" ir yra vadinamo kieto kerosino pavyzdys. Taigi šituose pavyzdžiuose natrio oleatas ir muilas yra emulsifikacijos agentai arba emulsifikatoriai. Aplamai reikia pabrėžti, kad tokiais emulsifika-



14 pieš.

toriais dažniausiai būna šarmai, muilai, organinės rūkštys su ilgomis anglio atomų grandinėmis. Tokie koloidai, kaip albuminas, krakmolas ir klijus ir pagaliau dažnai visokie nešvarumai. Panašumas tarp emulsifikatorių, peptizatorių ir apdraudžiamųjų koloidų metasi į akis. Vadinasi, ir čia efektą reikia aiškinti selektyve adsorpcija. Taip ir daro Donnanas ir Bancroftas. 14 piešinys paimtas emulsifikacijos mechanizmo paaiškinimui. Mes čia turime du alyvos lašus, apsuptus dispersijos mediumo sluoksniu. Tame dispersijos mediume mes turime kokį nors emulsifikatorių, sakysime, muilą. Kaipo selektyvės adsorpcijos išdava, to muilo koncentracija vandens sluoksnyje aplink alyvos lašelius yra didesnė negu vandens masėje, o kur du emulsijos lašai pakankamai prisiartina vienas prie antro, tai dispersijos mediumo sluoksnyje tarp jų (šitas sluoksnis 14 pieš. tirštai nupieštas) ta emulsifikatoriaus koncentracija bus žymiai didesnė kaip išoriai tų lašų. Vadi-

nasi, paviršiaus įtempimas tarp tų dviejų lašų bus smarkiau sumažintas kaip išoriai jų ir todėl didesnis paviršiaus įtempimas išoriai temps tuos lašus vienas nuo kito ir tokiu būdu trukdys jų susibūrimą. Reikia vienok pasakyti, kad yra ir tokių atsitikimų, kada adsorbuota medžiaga, mažindama paviršiaus įtempimą tarp dviejų lašų, sudaro koaguliaciją. Kad paviršiaus įtempimo sumažinimas turi didelės reikšmės emulsijos sudarymui, galima matyti ir iš to, kad, sakysime, benzolo ir vandens emulsijoje paviršiaus įtempimas dviejų fazių kontakto srityje yra lygus 35 dinoms 1 cm.^{2}. Bet ištirpinus vandeny pakankamai natrio oleato taip, kad tasai tirpalas būtų 0,01 N, paviršiaus įtempimas darosi lygus tik 2 dinoms 1 cm.^{2}. Be to, žinomas yra faktas, kad paviršiaus įtempimas vandens, kuriame ištirpintas nedidelis kiekis muilo, yra žymiai mažesnis kaip tyro vandens paviršiaus įtempimas (čia kalbama apie paviršiaus įtempimą ant ribos tarp vandens ir oro). Visais tokiais atvejais, kada žymiai sumažintas paviršiaus įtempimas, labai lengvai susidaro putos. Kiekvienas žino, kad muilo tirpalas vandeny lengvai duoda putas, t. y. oro burbulus, apsuptus skysta plėkšnele.

Tokiu būdu į muilą tenka žiūrėti kaipo į vieną iš galingiausių emulsifikatorių arba peptizatorių, nes tarp emulsifikacijos ir peptizacijos iš esmės skirtumo nėra. Net ir tais atvejais, kada šarmai vartojami kaipo emulsifikatoriai, konstatuota, kad jie veikia tik tada gerai, kada alyvoje yra laisvos organinės rūkšties pėdsakai. Vadinasi, tada šarmas sudaro su rūkštimi muilą ir jau tasai muilas veikia kaipo emulsifikatorius. Taigi tenka laikyti klaidinga tą nuomonę, su kuria dažnai galima susitikti, esą, muilas pašalinąs nešvarumus putų pavidalu dėka hidrolizės paliuosuotam šarmui. Priešingai, muilas peptizuoja nešvarumus ir perveda juos iš gelio į zolio būklę, ir šitoje būklėje nešvarumai nuplaunami vandens. Pridursime, kad muilai irgi yra koloidinės medžiagos. Vadinasi, tirpaluose jie sudaro zolius, o kietoje būklėje — gelius.

Emulsijos būna dviejų rūšių: alyvos vandens emulsija ir vandens alyvos emulsija. Pirmoje dispersijos fazė yra alyva, o dispersijos mediumas vanduo, o antroje dispersijos fazė yra vanduo, o alyva dispersijos mediumas. Pakartosime, kad mes čia alyvomis vadiname aplamai tokias medžiagas, kurios ne-

minša su vandeniu. Pirmos rūšies emulsijos pavyzdį duoda pienas. Čia mes turime riebalų lašelių suspensiją vandeny, kurios pastovumas pareina visų pirma nuo kazeino. Vadinasi, kazeinas čia veikia kaipo peptizatorius arba emulsifikatorius. Šitoje emulsijoje vandens žymiai daugiau kaip riebalų. Sviestas yra antros emulsijų rūšies pavyzdys. Svieste vandens žymiai mažiau kaip riebalų, ir tasai vanduo dispersuotas čia riebalo masėje. Taigi sviesto fabrikacija yra pavertimas skystos emulsijos kieta, kas pasiekiama grietinės sukimu. Gėralai, kaip alus, kava, arbata ir visokios sriubos, yra pirmosios rūšies emulsijos, o visokios mostys ir sviesto pavidalo tepalai yra antrosios rūšies emulsijos. Taigi aišku, kad emulsijų paruošimo būdai ir jų stabilizavimas yra labai svarbus dalykas technikai, farmacijai, virtuvei, žemės ūkiui. Kiek patsai paruošimo emulsijos būdas turi reikšmės, matyti ir iš to, kad negalima pagaminti, sakysime, provanso aliejaus emulsijos vandeny su šiek tiek didesniu aliejaus kiekiu, tiesioginiai maišant vandenį su nedideliu aliejaus kiekiu. Bet galima pagaminti turtingą provanso aliejaus tirpalą alkoholy, o paskui praskiesti šitą tirpalą didesniu vandens kiekiu ir tokiu būdu gauti gan turtingą emulsiją aliejaus vandeny.

Mes jau anksčiau paminėjome apie kietą kerosiną, t. y. apie emulsiją, kurioje mes turime iki 99% kerosino ir apie 1% vandens. Pickeringas parodė, kad galima gauti visiškai kietą kerosiną, pridėjus į vandenį 0,4% želatinos, kaipo emulsifikatoriaus. Maišant su tokiu vandeniu kerosiną, gaunama visiškai kieta emulsija su 75% kerosino, kurioje nepastebėsi jokių tekėjimo pėdsakų. Labai svarbu turėti tokį kerosiną atliekant moksliškas ekspedicijas į aukštų kalnų ir į ašigalių sritis, nes tokiu būdu turima tas pats degamos medžiagos kiekis, bet kondensuotoje formoje, t. y. žymiai mažesniame tūryje.

Tais atvejais, kada ir vandens ir alyvos gangreit tie patys kiekiai mišinyje, sunku būtų pasakyti, ar mes turime reikalo su alyvos vandens emulsija ar su vandens alyvos emulsija. Šitam klausimui išspręsti imama lašas kitas emulsijos ir žiūrint pro mikroskopą prie emulsijos pridedama vandens arba alyvos lašas. Maišant stiklo adata, su emulsija susilieja arba vanduo, arba alyva. Pirmuoju atveju mes turime van-

dens perteklių ir, vadinasi, alyvos-vandens emulsiją, o antruoju atveju — alyvos perteklių ir, vadinasi, vandens-alyvos emulsiją.

Yra visa eilė hipotezių emulsifikacijos mechanizmui išaiškinti. Visoms toms hipotezėms bendras dalykas yra emulsifikatoriaus koncentracijos sustiprinimas srityje tarp abiejų fazių ir kaipo išdava žymus paviršiaus įtempimo sumažėjimas šitoje srityje (žiūr. 14 piešinį). Priėmus domėn dvigubo elektriško sluoksnio buvimą tarp abiejų fazių, ir šita aplinkybė prisideda prie paviršiaus įtempimo sumažinimo, nes dvigubas elektriškas sluoksnis visais atvejais mažina paviršiaus įtempimą (priminsime Lipmano kapiliarinį elektrometrą, kurio veikimas remiasi gyvsidabrio paviršiaus įtempimo sumažinimu dėl dvigubo elektriško sluoksnio kontakte gyvsidabrio su sieros rūkštimi). Pirmutinis Quincke atkreipė dėmesį į didelę paviršiaus įtempimo reikšmę emulsifikacijos procesui. Paskum šita paviršiaus įtempimo teorija buvo smulkiau išvystyta amerikiečių Bancrofto ir Langmuiro. Bancroftas mano, kad emulsijos rūšis arba tipas pareina visų pirma nuo tos fazės, kuri yra geresniu tirpintuvu emulsifikatoriui. Jo nuomone, visai tais atvejais, kada emulsifikatorius geriau tirpsta vandeny, jis smarkiau mažina vandens paviršias įtempimą, ir todėl kontakto sritis tarp vandens dalelių ir alyvos išsikreipia taip, kad gaubta tos srities pusė atkreipta į vandenį, o įdubusi pusė į alyvą, ir tokiais atvejais susidaro alyvos emulsija vnadeny. Kada emulsifikatorius geriau tirpsta alyvoje, tai smarkiau mažina alyvos paviršiaus įtempimą, ir todėl kontakto sritis išsikreipia taip, kad įdubusi jos dalis yra atkreipta į vandenį, o gaubta į alyvą, ir tada susidaro vandens emulsija alyvoje. Taigi, anot Bancrofto, paprasčiausias būdas emulsifikuoti alyvą vandeny, tai — pridėti į vandenį kokio nors pakankamai tirpstančio vandeny koloido, pavyzdžiui muilo, kurį smarkiai adsorbuoja sritis tarp vandens ir alyvos dalelių. O paprasčiausias būdas emulsifikuoti vandenį alyvoje, tai — pridėti tokio koloido, kuris gerai tirpsta alyvoje ir, vadinasi, irgi smarkiai bus adsorbuojamas srityje tarp alyvos ir vandens dalelių.

Kalkutos chemikas Bhatnagar parodė, kad visi tie emulsifikatoriai, kurie adsorbuoja neigiamus ionus, labai tinka

alyvos-vandens emulsijoms sudaryti, tuo tarpu kai vandens-alyvos emulsijoms sudaryti tinka tokie emulsifikatoriai, kurie adsorbuoja teigiamus ionus.

Kaip jau anksčiau paminėta, Langmuiras laiko gerais emulsifikatoriais visus anglio vandenilius su ilga grandimi ir su karboksilo grupe. Tokie organiniai junginiai yra poliarinės molekulės (žiūr. prof. V. Čepinskio „Elektroninė valentingumo teorija", 3 §, 40 pusl.). Langmuiras, sekdamas ploniausių alyvos sluoksnių susidarymą ant vandens, priėjo prie tos išvados, kad šitokie junginiai su ilgomis anglio atomų grandimis orientuojasi savo poliariniu galu, t. y. karboksilo grupe, į vandenį, kuris irgi susideda iš smarkiai poliarizuotų molekulių, o grandimis šitie junginiai orientuojasi į alyvą. Prie tokių pat išvadų prieina ir Braggai, tėvas ir sūnus, remdamiesi kristalinės tokių junginių struktūros tyrinėjimais X-spindulių pagalba. Taigi Langmuiras mano, kad visais tais atvejais, kada minimų čia junginių grandinės arba uodegos, atkreiptos į alyvos pusę, susiglaudžia smarkiau, kaip tų pačių molekulių poliariniai galai (karboksilo grupės), skystimo sluoksnis tarp dviejų fazių, tarp alyvos ir vandens molekulių, išsigaubia į alyvos pusę, ir todėl susidaro alyvos emulsija vandeny. Šita Langmuiro teorija žinoma kaipo orientuoto pleišto emulsifikacijos teorija. Reikia tačiau pasakyti, kad šitos teorijos išvados ir jos numatymai toli gražu ne visuomet atatinka tikrenybę.

Paminėsime tik trumpai, kad yra dar emulsifikacijos hidratacijos teorija. Einant šita teorija, emulsifikatorius pritraukia vandens molekules, sudarydamas hidratus ir tokiu būdu surišdamas vandens fazės molekules. Bet galiausiai ir čia mes prieisime prie paviršiaus įtempimo sumažėjimo, kaipo galutinos alyvos dalelių subirėjimo priežasties.

Kada medžiagos tirpingumas vandeny ar kitame skystime mažėja dėl tų ar kitų aplinkybių, tai susidaro krituliai arba nuosėdos, kristališki arba amorfiški. Šitie krituliai yra panašūs į želatiną, kada jie pagauna su savimi žymų vandens kiekį. Jie vadinasi geliais tada, kada jie pagauna su savimi visą vandenį. Geliai yra ne tik kletesni ir elastiškesni už želatinos pavidalo precipitatus, bet ir jų struktūra yra žymiai vienodesnė. Bet stovėdami geliai dažnai reiškia tūrio kontr-

akciją su skysčio paliuosavimu. Šitas fenomenas žinomas kaipo gelių sinerezis. Antra vertus, želatinos pavidalo precipitatai susidaro itin greitai ir atrodo opakiniai, tuo tarpu, kai geliams susidaryt reikalingas itin žymus laikas. Geliai dažniausiai yra skaidrūs ir permatomi kūnai. Bet iš to, kas čia pasakyta, aišku, kad negalima griežtai atskirti gelių nuo želatinos pavidalo precipitatų.

Gelius galima sudaryti įvairiais būdais. Vienas iš paprasčiausių ir visiems žinomų geliacijos būdų, tai yra liofilių zolių aušinimas. Karštame vandeny ištirpinus 2% želatinos ir paskum šitą tirpalą ataušinus iki kambario temperaūros, susidaro kietas ir skaidrus, kaip vanduo, želatinos gelis. To gelio struktūra yra panaši žabų krūvai. Taigi aušinant čia želatinos molekuliniai agregatai sudaro ilgus išsišakojusius siūlus, kurie netvarkingai susipina. Galimas daiktas, kad šitie molekulių agregatai smarkiai adsorbuoja vandenį ir per tat sudarytieji jų siūlai darosi storesni. Bet tasai gelis turi ne tik adsorbuotą vandenį, bet ir žymų vandens kiekį tarpuose tarp siūlų tinklo. Tasai vanduo čia sulaikomas kapiliarinės atrakcijos jėgomis.

Dažnai kalbama apie „tikrus" ir „netikrus" gelius. Prie tikrųjų gelių priskaitoma želatina, agar-agaras ir muilai. Tuose geliuose nepasisekė konstatuoti siūlų tinklo. Prie netikrųjų gelių priskaitomos visokios rūšies magmos, kurios sudaro ilgus adatų pavidalo kristalus, smarkiai išsišakojusius ir susipynusius. Tarpai tarp tų kristališkų siūlų užpildyti vandeniu. Taigi čia vanduo neadsorbuojamas kristalais arba kietomis dalelėmis, bet palaikomas kapiliarinės traukos jėgomis. Jeigu paimti 5 gr. kafeino, ištirpinti jį 100 cm.^{3} verdančio vandens ir palikti šitą tirpalą stovėti per naktį, tai vėstant susidaro gelis kieto ir labai painaus siūlų tinklo pavidalu, kuris neišsilieja. Bet spaudimu ir net kratymu galima gangreit visą tą vandenį pašalinti. Savaime suprantama, kad tarp tikrųjų ir netikrųjų gelių yra visa eilė pereinamųjų padarų.

Gelius galima sudaryti chemiškos pakaitos reakcija. Taip, pridėję prie natrio silikato tam tikros koncentracijos (prie vadinamo tirpstančio stiklo) atatinkamos koncentracijos rūkšties, sakysime HCl, susidaro įtitnago gelis. Ištirtas X-spinduliais tasai gelis neparodė kristališkos struktūros nė pėdsakų.

Bet tokia kristališka struktūra buvo konstatuota tada, kai gelis džiūdamas neteko dalies vandens. Aplamai aprašyta čia reakcija vyksta greitai. Bet paėmus atatinkamos koncentracijos druskos ir rūkšties, gelio susidarymas gali užsitęsti visą mėnesį ir daugiau. Pavartojus spaudimą 48 tonų 1 cm.^{2} galima iš titnago gelio išspausti visą vandenį. Tokiais bandymais įrodyta, kad titnago gelis sudarytas taip, jog 2 titnago molekulėms atseina 1 vandens molekulė.

Gelius galima sudaryti pridėjus prie zolio to ar kito koaguliuojančio skystimo. Paėmus nitrocelulozės tirpalą (parako be dūmų) amilo acetate ir pridėjus chloroformo, tuojau įvyksta koaguliacija ir susidaro labai klampus, bet skaidrus gelis. Spaudžiant šitą gelį tarp pirštų, galima išspausti iš jo visą vandenį taip, kad ant pirštų pasilieka drėgni vatos pluoštai. Taigi aišku, kad šitame gelyje didžioji vandens dalis buvo sulaikyta kapiliarinės traukos jėgomis.

Dažnai galima sudaryti gelius veikiant anionais arba kationais. Tai pareina nuo to, kaip užtaisytos zolio dalelės. Tokiu būdu galima pagaminti labai įdomų gelį $Cr(OH)_3$, kuris sulaiko 85 litrus vandens, skaitant 1 gr. molukulei $Cr(OH)_3$. Norint gauti šitą gelį, reikia pridėti prie zolio $Cr(OH)_3$, kurio dalelės užtaisytos teigiamai, kalio chromato. Tada per porą valandų susidaro gražus žalias, bet skaidrus, kaip žalias stiklas, gelis. Čionai veikia dvivalenčiai anionai CrO''_4. Jie neutralizuoja teigiamus $Cr(OH)_3$ dalelių įlydžius ir tokiu būdu priveda prie koaguliacijos.

Galiausiai geliai dažnai sudaromi dializės keliu. Kaip jau mes matėme, ta ar kita medžiaga palaikoma dažnai dispersuotoje būklėje ionais-peptizatoriais. Taigi dializuodami tokį koloidinį tirpalą, mes nuosakiai pašalinsime peptizuojančius ionus ir priversime zolio daleles koaguliuoti. Jeigu geležies arsenato precipitatą peptizuosime geležies chloridu ir paskum šitą zolį dializuosime, tai susidarys labai gražus raudonas ir skaidrus geležies arsenato gelis.

Elastingi geliai, kaip agar-agaras, želatina ir kiti, įmerkti į vandenį smarkiai traukia vandenį ir tvinksta. Šitas procesas vadinasi gelių imbibicija. Surasti tai jėgai, kuria vanduo tokių gelių traukiamas ir jų sulaikomas, buvo atlikta visa eilė bandymų, nustatant spaudimus, kurie buvo

reikalingi išspausti iš gelio visam vandeniui. Ši lentelė duoda tokių bandymų rezultatus, liečiančius titnago gelį, pagamintą iš vandeninių augalų „laminaria". Lentelėje parodytas % koloido kiekis gelyje ir greta pavartotas spaudimas atmosferomis.

Koloido svoris %	P atmosferomis
25	3
42	17
57	41

Didelė pajėga, kuria gelis traukia ir sulaiko vandenį, reiškiasi ir geliui džiūstant. Taip, pavyzdžiui, džiovinant želatinos sluoksnį ant stiklo plokštelės, tokia stiklo plokštelė darosi anizotropinė, tai yra reiškia dvigubą šviesos refrakciją. Vadinasi, džiūstant gelio sluoksnio susitraukimas yra toks smarkus, kad stikle pasireiškia spaudimai ir įtempimai ir dažnai tokie dideli, kad stiklo plokštelė deformuojasi ir net sprogsta.

Džiūstant geliams, jų tūris susitraukia. Bet būna ir taip, kad, adsorbuojant vandenį, gelio tūris mažėja.

Į gelių imbibiciją turi įtakos nedideli druskų kiekiai, pridėti į vandenį. Taip, želatinos gelių imbibicija darosi žymiai smarkesnė, pridėjus į vandenį NaCl, NH_4Cl, $NaNO_3$, NaBr. Antra vertus, imbibicija žymiai mažėja, pridėjus į vandenį Na_2SO_4, natrio citrato, natrio tartrato ir natrio acetato. Taip pat alkoholis ir sacharoza trukdo gelių tvenkimą. Taigi čia reikia matyti irgi selektyvės adsorpcijos veikimą.

Gelių imbibicija visuomet yra surišta su žymių šilimos kiekių paliuosavimu. Tai matyti iš šios lentelės, kuri yra paimta iš Wiedemann'o ir Rodewald'o darbų ir lečia krakmolo imbibiciją.

Absorbuotas vandens kiekis nuošimčiais	Paliuosuota šilima kalorijomis, skaitant 1 gr krakmolo
0,23	28,11
2,39	22,60
6,27	15,17
11,65	8,43
15,68	5,21
19,52	2,91

Iš viso šituose bandymuose buvo paimta 100 gr. visiškai sauso krakmolo. Iš lentelės matyti, kad visų daugiausia šilimos pasiliuosuoja imbibicijos pradžioje, kada absorbuojami nedideli vandens kiekiai. Tokių vaisių galima buvo ir laukti, turint galvoje, kad visų sunkiausia yra pašalinti iš gelio vandens likučius, nes visiškam vandens pašalinimui tenka kai kada itin smarkiai kaitinti gelį.

Užbaigsime gelių charakteristiką trumpu kai kurių specialių ir ypatingai įdomių gelių aprašymu. Jau mes anksčiau paminėjome vieną tokį gelį, būtent Pickeringo kietą kerosiną. Panašios rūšies gelis yra kietas alkoholis, pagamintas Baskervillio. Greitai sumaišius 85 cm.^{3} 95° alkoholio su 15 cm.^{3} sotaus kalcio acetato tirpalo, tasai mišinys tuojau virsta kietu geliu. Šitas gelis, padegtas degtuku, dega balkšvai mėlyna liepsna.

Holmes, Kaufmann'as ir Nichol'is, tyrinėdami titnago gelių savybes, pagamino labai įdomius vibruojančius arba muzikališkus gelius. Tokį gelį galima gauti sumaišius lygius tūrius vandens stiklo (natrio selikato) tankumo 1,15 ir 6 N HCl tirpalo ir išpylus šitą mišinį į didesnę stiklo bonką taip, kad tas mišinys užpildytų bonkos pusę. Bonka užkišama kamščiu ir paliekama stovėti keletą dienų. Susidaro gelis. Sudavus bonką medine lazdele, ji duoda turtingą muzikališką toną.

Aprašydami įvairias koloidų savybes, mes ne kartą pabrėžėme didelę adsorpcijos reikšmę. Todėl bus ne pro šalį smulkiau aprašyti adsorpcijos fenomeną. Senai žinomas faktas, kad kietų kūnų paviršiai kondensuoja dujas, su kuriomis tie paviršiai yra kontakte. Šitas fenomenas ir vadinasi adsorpcija. Kai kada kalbama apie dujų okliuziją. Adsorpcija pareina nuo kontakto paviršiaus didumo, nuo spaudimo ir nuo temperatūros. Juo didesnis kontakto paviršius ir juo didesnis spaudimas, juo didesni dujų kiekiai adsorbuojami. Temperatūros pakilimas dažniausiai mažina adsorpciją. Bet yra ir tokių atsitikimų, kad adsorpcija auga kylant temperatūrai. Charakteringą smarkios dujų adsorpcijos pavyzdį rodo metalai, ypač geležis ir brangieji metalai aukštomis temperatūromis, kada tie metalai būna skystoje būklėje. Atliekant bandymus su įvairiomis medžiagomis taip, kad visais atvejais kontakto paviršiaus didumas, spaudimas ir temperatūra pa-

silieka tie patys, konstatuojama, kad adsorbuoti medžiagos kiekiai smarkiai pareina nuo adsorbuojamos ir adsorbuojančios medžiagų prigimties. Vadinasi, adsorpcija yra iš esmės specifinis arba selektyvus apsireiškimas.

Kada mes turime reikalo su kietu kūnu kontakte su dujomis, tai kalbama tik apie dujišką adsorpciją, nes nėra jokios galimybės konstatuoti kieto kūno koncentracijos atmainų. Mes galime tik konstatuoti dujiškos fazės koncentracijos padidėjimą artimiausiame nuo kieto paviršiaus tos fazės sluoksnyje. Kada dujos yra kontakte su skysčiu, tai keičiasi abiejų fazių koncentracija jų kontakto srityje. Galiausiai kieto kūno ir skysčio kontakto srityje mes konstatuojame koncentracijos pasikeitimą, dažniausiai koncentracijos padidėjimą, artimiausiame nuo kieto paviršiaus skysčio sluoksnyje, tame sluoksnyje, kuris pasilieka ant kieto kūno paviršiaus, išimant kietą kūną iš skysčio. Reikia pasakyti, kad tasai sluoksnis yra labai plonas ir storumas mažai teisiskiria nuo molekulinių dimensijų.

Žinomi adsorpcijos pavyzdžiai, tai yra adsorpcija medžio anglimi įvairių dujų, kai kurių skystimų, kaip amilalkoholis arba fuzelis, ir dažų. Surinkus eudiometre virš gyvsidabrio tam tikrą amoniako tūrį ir įvedus į dujų sritį medžio anglio gabaliuką, prieš tai gerai prakaitintą, akimis galima sekti amoniako adsorpciją anglimi, nes gyvsidabris eudiometre kyla iš pradžios itin greitai, paskum vis lėčiau ir lėčiau ir galiausiai sustoja, vadinasi, nusistato tam tikra pusiausvira tarp dujų spaudimo ir adsorbuoto medžiagos kiekio. Jeigu per medžio anglio arba kaulo anglio miltelius filtruoti rašalą, tai visas dažas adsorbuojamas ir filtratas atrodo skaidrus kaip vanduo. Todėl anglis ir vartojamas pašalinimui įvairių dažų ir įvairių skysčių. Taip pat anglis vartojamas spirito rektifikacijos įstaigose fuzeliui iš spirito pašalinti, nes fuzelis yra kaip tiktai viena iš ypatingai nuodingų medžiagų spirito gėraluose. Anglis, kaip jau pasakyta, smarkiai adsorbuoja fuzelį. Kita smarkiai adsorbuojanti medžiaga yra dehidruotas titnago gelis (paliuosuotas nuo vandens smarkiu kaitinimu silicio dvioksido gelis).

Savaime aišku, kad skystų ir kietų kūnų paviršiaus įtempimas turi didelės reikšmės adsorpcijai. Dėl adsorpcijos me-

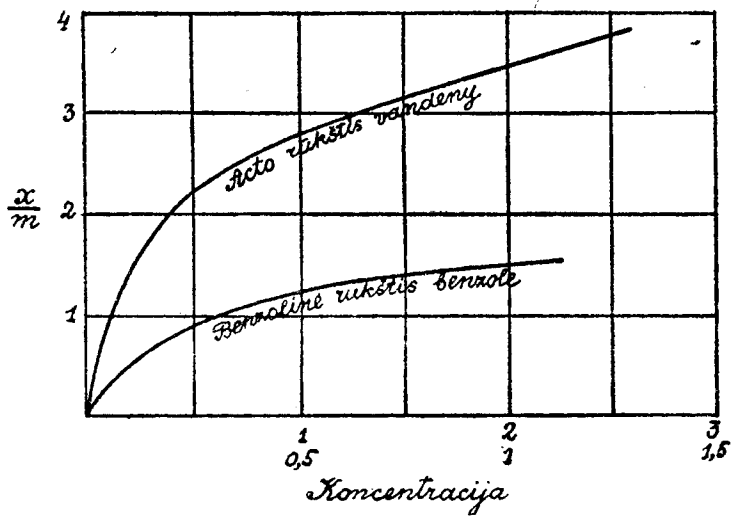
chanizmo yra Langmuiro terija, kurią palaiko ir Haberis. Tai yra nesubalansuotų atomų traukos jėgų ant kieto kūno paviršiaus teorija. Kristalai, kaip seka iš jų struktūros X-spinduliais tyrinėjimų, sudaryti atomais arba ionais taip, kad kiekvienas atomas kristalo vidury iš visų pusių vienodai apsuptas kitais ionais (žiūr. kristalų struktūra, prof. V. Čepinskio „Magnetizmas ir Elektra", 27 §, 413—415 p.). Taigi atominės traukos jėgos kristalo vidury subalansuotos. Bet ant kristalo paviršiaus ta traukos jėga veikia tik į vidų ir išoriai ji nekompensuota. Todėl ant kristalo paviršiaus mes turime traukos jėgos likučius arba elektromagnetinio lauko likučius, kurių veikimas tęsiasi į dujų sritį ir todėl yra priežastimi dujų kondensacijos ant kieto kūno paviršiaus. Savaime suprantama, kad tie elektromagnetinio lauko likučiai veiks juo smarkiau, juo didesnis bus dujų molekulių poliaringumas. Vadinasi, chemiškai aktingesnės dujos bus adsorbuojamos smarkiau už chemiškai indiferentiškas dujas. Šita išvada atatinka faktams. Visų smarkiau adsorbuojamos chemiškai aktingos ir sulyginti lengvai suskystinamos dujos, tuo tarpu kai neaktingos ir sunkiai suskystinamos dujos labai mažai teadsorbuojamos. Išimtį iš šitos taisyklės tačiau sudaro vandenilis, kurio molekulė yra nepoliarinė, kuris priklauso prie labai sunkiai suskystinamų dujų ir kuris tačiau smarkiai adsorbuojamas kai kurių kietų paviršių, ypač platinos šeimos metalų paviršių. Bet vandenilis chemiškų elementų tarpe užima aplamai išimtiną padėtį, nes jo atomas sudarytas tik iš vieno protono ir vieno elektrono (dėl vandenilio savybių žiūr. prof. V. Čepinskio „Elektroninė valentingumo teorija" 3 §, 46, 47 pusl.).

Visi skysčiai pasižymi tuo, kad ant jų paviršiaus molekulinės traukos jėgos nesubalansuotos, vadinasi, vidujinis spaudimas (spaudimas į vidų) ant skysčio paviršiaus yra žymiai didesnis kaip skysčio vidury. Iš to išeina, kad skysčio paviršius yra įtemptas ir panašus įtemptai plonai elastingai plokštelei. Žinoma, kad nevienodai šildant praskiestą tirpalą susidaro koncentracijų skirtumai ta prasme, kad šaltesnės tirpalo vietos reiškia didesnę koncentraciją negu šiltesnės tirpalo vietos. Jeigu temperatūros skirtumas būna koncentracijos skirtumo priežastimi, tai tas pats tenka pasakyti ir

apie spaudimo skirtumą. Kadangi skysčio spaudimas jo paviršutiniame sluoksnyje yra žymiai didesnis negu skysčio viduje, tai koncentracija skysčio paviršiuje irgi turi būti didesnė negu skysčio masėje. Vadinasi, išeina taip, kad tasai skysčio paviršius, kurio storumas yra molekulinių dimensijų, adsorbuoja medžiagą iš tirpalo mąsės tiek, kad nusistato tam tikra pusiausvira tarp šito paviršutinio molekulinio sluksnio ir artimiausių vidujinių sluoksnių. Antra vertus, adsorpcija keičia paviršiaus įtempimą. J. Willardas Gibbsas 1876 metais pirmutinis nustatė matematiškus santykius tarp šitos paviršiaus koncentracijos ir tarp paviršiaus įtempimo izoterminio grįžtamojo ciklo metodu. Mes čia pasinaudosime Ostwaldo suprastinta Gibbso lygties dedukcija. Tegu paviršiaus didumas bus s cm.^{2}, tegu tas paviršius bus labai didelis ir tegu tame paviršiuje mes turime vienos gr. mol. tirpinio perteklių sulyginus su tirpalo mase. Tegu paviršiaus įtempimas bus γ. Šitas paviršius, kaip jau pasakyta, yra pusiausviroje su artimiausiu tirpalo vidujiniu sluoksniu. Leisime dabar pereiti 1 grammolekulei tirpinio iš artimiausio tirpalo sluoksnio į paviršutinį sluoksnį. Tokiu būdu mes sumažinsime paviršiaus įtempimą $d\gamma$ ir paviršiaus laisvos energijos atmaina bus: $s.d\gamma$. Tegu tirpinio 1 grammolekulė randasi tirpalo tūryje v. Taigi pereinant šitam tirpinio kiekiui iš tirpalo į paviršutinį sluoksnį, bus atliktas osmotinis darbas $v.dP$. Čia dP reiškia osmotinių spaudimų skirtumą prieš pereinant tirpinio 1 grammolekulei į paviršutinį sluoksnį ir po perėjimo. Eidami Lagrange'o principu, mes turėsime: $s.d\gamma + vdP = 0$ arba $s.d\gamma = -vdP$. Bet turint reikalo su praskiestais tirpalais osmotiniam spaudimui galioja dujų dėsniai ir todėl $Pv = RT$ ir $v = \frac{RT}{P}$. Vadinasi, $s.d\gamma = -\frac{RT \cdot dP}{P}$. Antra vertus,, osmotiniai spaudimai proporcingi koncentracijoms ir todėl $s.d\gamma = -RT\frac{dc}{c}$ arba $\frac{d\gamma}{dc} = -\frac{RT}{sc}$.

Mes prileidome, kad visame paviršiuje s yra 1 gr. mol. tirpinio perteklius sulyginti su tirpinio mase tirpale. Taigi, skaitant 1 cm.^{2} paviršiaus tasai perteklius bus: $\frac{1}{s} = u$ gr. mol.

Tokiu būdu mes gausime lygtį: $u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$. Tai ir yra Gibbso lygtis. Iš šitos lygties seka, kad jeigu $\frac{d\gamma}{dc}$ yra neigiamas dydis, t. y., jeigu didėjant koncentracijai mažėja paviršiaus įtempimas, tai u yra teigiamas dydis. Vadinasi, paviršutinio sluoksnio koncentracija didėja. Tokiu atveju kalbama apie teigiamą adsorpciją. O jeigu $\frac{d\gamma}{dc}$ yra teigiamas dydis, vadinasi, jeigu didėjant koncentracijai didėja ir paviršiaus įtempimas, tai u yra neigiamas dydis. Tokiu atveju paviršutinio sluoksnio koncentracija mažėja ir mes kalbame



15 pieš.

apie neigiamą adsorpciją. Galiausiai visais tais atvejais, kada tirpalo paviršiaus įtempimas nepareina nuo koncentracijos, tirpinio koncentracija paviršutiniame sluoksnyje ir tirpalo masėje yra ta pati.

Donnanas ir Mc. Lewis darė pastangų šitą Gibbso formulę patikrinti. Pasirodė, kad tai yra itin sunkus uždavinys. Bet vis dėlto jie sugebėjo parodyti, kad apskaitytas sulig Gibbso formulės u ir bandymais nustatytas kad ir nėra identiški, bet

yra tos pačios eilės dydžiai. Išeina $u = 10^{-7} \frac{gr.}{cm^2}$. Vadinasi, toks medžiagos perteklius susidaro 1 cm.², kada mes turime reikalo su teigiama adsorpcija.

Sekdami adsorpciją, sakysime, CO_2 medžio anglimi tam tikra nuolatine temperatūra ir išreikšdami grafiškai bandymo davinius, t. y. atidėdami abscisėmis spaudimus, o ordinatėmis adsorbuotus anglimi CO_2 kiekius, gausime vadinamą adsorpcijos izotermą. Šita izoterma sudaro hiperbolinės kreivės dalį ir gali būti išreikšta tokia lygtimi: $\left(\frac{x}{m}\right)^n = kp$. Čia x reiškia adsorbuotos medžiagos kiekį, m reiškia adsorbuojančio anglio kiekį. Vadinasi $\frac{x}{m}$ yra 1 gramo anglio adsorbuotas CO_2 kiekis. Spaudimas pažymėtas čia ženklu p, o k ir n reiškia dvi konstantas. Taigi, nustačius eilei spaudimų adsorpciją, galima parašyti dvi lygtis ir iš tų lygčių surasti konstantas k ir n. Tada galima iš anksto apskaityti adsorpciją įvairiems spaudimams ir tokio apskaitymo vaisius sulyginti su bandymo rezultatais. Reikia pasakyti, kad ir kitos dujos duoda panašias adsorpcijos izotermas, kuros gali būti išreikštos viršuj duota lygtimi.

Bet ir medžiagos, ištirpintos vandeny, adsorbuojamos anglio arba dehidruoto SiO_2 arba talko sulig tuo pačiu dėsniu. Ši lentelė duoda adsorpciją anglimi acto rūkšties iš vandens tirpalo temperatūra 25°C.

Koncentracija gr. mol.	$\frac{x}{m}$
0,018	0,467
0,031	0,624
0,0616	0,801
0,126	1,11
0,268	1,55
0,471	2,04
0,882	2,48
2,79	3,76

15 piešinys atvaizduoja šitą lentelę grafiškai. Mes čia irgi gauname izotermą hiperbolinės kreivės pavidalo ir todėl ir

acto rūkšties adsorpcijai tinka lygtis $\left(\frac{x}{m}\right)^n = kc$. Kadangi mes čia turime reikalo su tirpalu, tai vietoj spaudimo p paimta tirpinio koncentracija c. Kiekvienas gali šitą lygtį patikrinti pasinaudojęs lentelės daviniais. Tas pats 15 piešinys duoda izotermą ir benzojinės rūkšties adsorpcijos anglimi. Logaritmuodami adsorpcijos lygtį, mes gausime:

$$n \lg \frac{x}{m} = \lg k + \lg c \text{ arba } \lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg k + \frac{1}{n} \lg c.$$

Atidėdami abscisėmis koncentracijų logaritmus, ordinatėmis 1 gramo anglio adsorbuotos medžiagos kiekių logaritmus, gausime tiesią liniją.

Reikia tačiau pasakyti, kad čia duota adsorpcijos lygtis tetinka tik praskiestiems tirpalams. Augant koncentracijoms adsorbuoto tirpinio kiekis artinasi prie tam tikros konstantos (prie tam tikro ribos dydžio), kuri vadinasi pasotinimo (saturacijos) verte. Prie šitos išvados veda ir izotermų išvaizda. Antra vertus, kada mes turime labai stiprius tirpalus, tai adsorpcija puola žemiau šitos saturacijos vertės. Šita anomalija aiškinama tuo, kad prie labai didelių koncentracijų turi vietos ir žymi tirpintuvo adsorpcija. Bet kadangi tirpintuvo adsorpciją labai sunku išmatuoti, sekant tirpinio adsorpciją, tai turint dideles koncentracijas, dydis $\frac{x}{m}$ negalima tiksliai nustatyti.

Įdomus santykis tarp medžiagų tirpingumo ir jų adsorbavimo. Mažai adsorbuojamos tokios medžiagos, kurios gerai tirpsta tame ar kitame tirpintuve, tuo tarpu kaip blogai tirpstančios medžiagos smarkiai adsorbuojamos. Taip, anglis smarkiai adsorbuoja iš vandens metileno mėlyną dažą ir amilalkoholį, kurie labai mažai tirpsta vandeny, tuo tarpu kaip tas pats anglis žymiai silpniau adsorbuoja acto rūkštį, kuri gerai tirpsta vandeny. Arba fumarinė rūkštis, kuri pusėtinai tirpsta vandeny, adsorbuojama anglio smarkiau kaip fumarinės rūkšties izomeras maleininė rūkštis, kuri gerai tirpsta vandeny. Išeina, kad medžiagos adsorbavimas yra atvirkščiai proporcingas jos tirpingumui.

Be to nustatyta, kad visų smarkiausia adsorpcija būna tokiuose skystimuose, kurie pasižymi sulyginti dideliu pavir-

šiaus įtempimu, kaip, pavyzdžiui, vanduo ir sieros rūkštis. Tai suprantama, nes, kaip jau mes anksčiau matėme, didelis paviršiaus įtempimas reiškia smarkiai padidintą paviršiaus koncentraciją, o tai turi padėti adsorpcijai, nes adsorpcija reiškiasi kontakto srityje tarp kieto ir skysto paviršiaus. Iš čia išplaukia ir kitas nustatytas faktas, būtent, kad įvairių medžiagų adsorbavimo eilė nepareina nuo adsorbuojančios medžiagos prigimties, o tik nuo adsorbuojamo skystimo prigimties ir visų pirma nuo to skystimo paviršiaus įtempimo. Taip, paėmus alkoholių homologinę eilę, jų adsorbavimo eilė bus ta pati, ar mes juos adsorbuosime anglimi ar talku, ar kitu kokiu adsorbentu, nepaisant to, kad, sakysime, anglis beveik 500 kartų smarkiau adsorbuoja už talką.

Kai dėl temperatūros įtakos adsorpcijai, tai aplamai konstatuota, kad, kylant temperatūrai, adsorpcija mažėja. Būna tačiau ir taip, kad, kylant temperatūrai, adsorpcija didėja, bet šiaipjau temperatūros įtaka adsorpcijai yra nedidelė.

Mes jau iš pradžios pabrėžėme, kad adsorpcija tarp kitko pareina nuo efektyvaus adsorbento paviršiaus arba nuo jo vadinamo specifinio paviršiaus. Šitą specifinį paviršių galima apibrėžti kaipo santykį viso adsorbento paviršiaus ir jo tūrio. Kadangi kiekvienas adsorbentas yra akyta medžiaga, tai tiesioginiai negalima nustatyti šito specifinio paviršiaus. Bet galima nustatyti įvairių adsorbentų kiekius, kurie adsorbuoja tą patį tos pačios medžiagos kiekį. Aišku, kad specifiniai adsorbentų paviršiai santykiuos kaip jų kiekiai. Vadinasi, čia įvairių adsorbentų kiekiai turės tą patį specifinį paviršių.

Galiausiai paminėsime čia dar vadinamą pakaitos adsorpciją. Tai yra elektrolitų adsorpcija blogai tirpstančiomis druskomis, kaip, sakysime, kaolinas. Paimsime metileno mėlyno dažo chlorido tirpalą vandeny. Tasai chloridas yra smarkiai elektrolitiniai disocijuotas. Skalaudami tokį tirpalą su kaolinu, mes psatebėsime, kad kaolinas adsorbuoja šito dažo teigiamą joną, tuo tarpu kai chloro koncentracija tirpale pasilieka nepakitėjusi. Bet chloras tirpale yra jonų pavidale, o tačiau elektriškas tirpalo neutralumas nesikeičia todėl, kad metileno mėlyno dažo kationas išvaro iš kaolino atatinkamą kalcio kationų kiekį. Tokia adsorpcija ir vadinasi pakaitos adsorpcija. Aišku, kad šita adsorpcija yra poliarinė ir ypa-

tingai selektyvė. Bet ir šita poliarinė adsorpcija seka viršuj duotą eksponentinį adsorpcijos dėsnį.

Panašiai kaolinui elgiasi silikatai, vadinami ceolitais, ir jų dideli giminaičiai dirbtini ceolitai, vadinami permutitais. Tokio dirbtinio ceolito arba permutito pavyzdys, kuris galima pirkti kaip prekę, yra $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$. Jeigu $CaCl_2$ tirpalą vandeny skalauti su šituo permutitu, tai jis adsorbuoja kalcio kationus, kurie iš permutito išvaro Na kationus taip, kad iš vandens išnyksta kalcis ir jo vietą užima natris. Todėl toksai permutitas labai tinka kietam, turinčiam daug kalkių vandeniui valyti. Tai yra labai svarbus dalykas dirbtuvėms, kada iš šulinio gaunamas kietas kalkinis vanduo, o katilus reikia aprūpinti minkštu vandeniu. Aprašytas čia pakaitos adsorpcijos procesas yra iš dalies grįžtamasai. Taigi, jeigu tam tikras permutito kiekis nustoja veikęs todėl, kad visas natris jau jame pakeistas kalciu, tai galima šitą permutitą atgaivinti, praplaunant jį gerai paprastos druskos sočiu tirpalu. Tada mes turėsime atvirkščią reakciją, t. y. adsorpciją natrio ionų ir išstūmimą kalcio ionų, kurie $CaCl_2$ tirpalo pavidalu bus vandens nuplauti, o pasiliks vėl permutitas, tinkamas tolimesniam vandens minkštinimui.

Koloidinė medžiagos būklė nėra apribota žemomis ir paprastomis temperatūromis. Mes žinome šiandien dispersijos sistemas ir itin aukštomis temperatūromis. Buvęs Züricho politechnikos fizinės chemijos profesorius, o dabar Frankfurto universiteto profesorius Richardas Lorenz'as, elektrolizuodamas 1893 metais ištirpintą aukšta temperatūra (apie 600° C) $CdCl_2$ pastebėjo metališko kadmio rūkų susidarymą ir tų rūkų pasidalinimą smulkių dalelių pavidale karštoje ištirpintoje elektrolito masėje (žiūr. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **10** (1895) 78 S. 86). Užimtas kitos rūšies klausimais, Lorenz'as tuomet neatkreipė didelio dėmesio į šitą fenomeną. 1897—98 metais V. Čepinskis matavo Lorenz'o laboratorijoje Züriche poliarizaciją aukštomis temperatūromis, elektrolizuodamas sunkiųjų metalų, kaip Zn, Pb, Ag įvairius halidus, tikslu pritaikyti šitai poliarizacijai Gibbso-Helmholtz'o elektrovaromosios jėgos termodinaminę lygtį. V. Čepinskis patvirtino Lorenz'o pastebėjimą, konstatuodamas šitų metalų rūkų išsisklaidymą karštuose druskų skystimuose ir susidarymą koloidinių tir-

palų (žiūr. Zeitschr. f. anorg. Chemie, Band XIX, 1899, 227, 229, 233, 234, 245 puslap.). Tokie metalai, kaip Cd, Zn ir Pb temperatūromis 600—800° turi jau itin žymų garų spaudimą ir tų metalų rūkai susidaro iš garų ir išsisklaido skystame elektrolite. Jie smarkiai depoliarizuoja anodą ir yra priežastimi blogo metalo išėjimo (žymaus apsilenkimo su Faraday'aus elektrolizės dėsniu). Todėl Lorenz'as atkreipė į šitą fenomeną rimto dėmesio ir su savo mokiniais keletą metų atidavė išaiškinimui tokių elektrolizės sąlygų, kuriomis galima būtų patvirtinti Faraday'aus dėsnį. Dirbdamas šita kryptimi, jis ir atidengė visą eilę koloidinių tirpalų aukštomis temperatūromis, kuriuos jis pavadino pirozoliais (žiūr. Richard Lorenz und Wilhelm Eitel, Pyrosole — labai naudinga knyga, išėjusi 1926 metais, susipažinti su koloidine būkle aukštomis temperatūromis). Šita Lorenz'o knyga apima ir tokias dispersijos sistemas, kurios kaip nudažyti stiklai, pav., dirbtinas rubinas, būna kietoje būklėje. Šitokias dispersijos sistemas Lorenz'as vadina pironefelitais. Visa tai, kas mūsų anksčiau pasakyta apie koloidinių tirpalų ypatybes, apie Browno judėjimus, kataforėzę, koaguliaciją ir tt., Lorenz'o ir jo mokinių įrodyta ir pirozoliams. Šitais tyrinėjimais išspręsta visa eilė problemų, svarbių mineralogijai, ypač pironefelitų problema ir paliesta liuminoforų problema, t. y. šviečiančių druskų (fosforų) problema. Taip pat išaiškinti ir kai kurių šlakų susidarymo būdai, labai svarbūs metalurgijai. Galiausiai, išeidamas iš savo metalų rūkų teorijos, Lorenz'as stengiasi duoti slapto fotografinio vaizdo teoriją. Mes pasitenkinsime šituo trumpu nurodymu į šitą naują koloidų chemijos sritį, nes negalime vadovėlyje apsistoti ties šita sritimi ilgiau.

Augalų ir gyvulių celės sudarytos iš koloidinių medžiagų. Aplamai koloidinė medžiagos būklė yra labai charakteringa gyvybės apsireiškimams. Visi augalų ir gyvulių audiniai sudaryti geliais ir, be to, reikalingi gyvybei palaikyti skysčiai yra zoliai, t. y. koloidiniai tirpalai. Aprašytos šitame straipsnyje koloidinės būklės fiziniai-cheminės atmainos turi didžiausios reikšmės biologijai, ir šių dienų biochemija ir fiziologija, galima sakyti, daugiausia užsiima koloidine medžiagos būkle.

Užbaigsime šitą straipsnį trumpu aprašymu kai kurių procesų, vartojamų technikoje, kurie remiasi išdėstytais šitame straipsnyje koloidinės chemijos principais.

Šių dienų elektrotechnikai turi didžiausios reikšmės kaučukas ir rezina, kaipo izoliacijos medžiaga. Šita medžiaga gaunama iš emulsijos „Rubber Latex". Tai yra skystimas (syvai), gaunamas iš ypatingų medžių, kurie auga Brazilijos miškuose, ant Ceilono ir kitur tropikų srityje. Einant Henry tyrinėjimais, Venecuelos latex'o emulsija yra tokios sudėties:

vandens	46%
mineralinės medžiagos	0,6%
mechaniškai sulaikomos organinės medžiagos	1,7%
cukraus ir albumino	3,5%
rezinos	36,9%
gutta medžiagos	11,3%

Šitos emulsijos dalelės reiškia Browno judėjimus ir mikroskopiškais tyrinėjimais nustatyta, kad emulsijos 1 mm.^{3} yra apie 50.000 dalelių ir kad tų dalelių stipinas yra lygus $0{,}25 \cdot 10^{-4}$ — -10^{-4} cm.

Pakankamai ilga dialize galima šitą emulsiją paliuosuoti nuo druskų ir kataforėzės bandymais parodyti, kad tos dalelės užtaisytos elektriškai neigiamai.

Kai dėl tos emulsijos koaguliacijos, tai bandymai rodo, kad alkoholiai neveikia pakankamai dializuotą emulsiją, tuo tarpu kaip jie sudaro nedializuotos emulsijos koaguliaciją. Monovalentinės druskos neveikia. Divalentės druskos (Ba, Ca, Mg) sudaro koaguliaciją, jeigu tų druskų koncentracija yra didesnė už normalinę. Druskos Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Al sudaro rubber latex'o emulsijos koaguliaciją, kada tų druskų koncentracija yra mažesnė kaip $\frac{N}{20}$. Šarmai aplamai neveikia, o rūkštys sudaro koaguliaciją, jeigu tų rūkščių koncentracija yra ne mažesnė kaip $\frac{N}{2}$. Visa tai maždaug atatinka tokiai emulsijai, kurios dalelės yra užtaisytos neigiamai. Skirtumas nuo mūsų anksčiau šitame straipsnyje aprašytų emulsijų tas, kad čia rekalingos žymiai didesnės druskų koncentracijos koaguliacijai sudaryti, kaip turint reikalo su paprastomis emulsijomis.

Ligi pastarųjų laikų kaučukas buvo gaunamas iš rubber latex'o emulsijų, paliusuojant jas pakankamai ilgos dializės keliu nuo mineralinių druskų ir koaguliuojant acto rūkšties tirpalais. Bet gautas tokiu būdu kaučukas reikalingas buvo dar valymo. Prieš dvejus metus (1926 metais) susidarė iš Anglios ir Amerikos kapitalistų bendrovė su 10 milijonų dolerių kapitalu, kuri ėmė gaminti kaučuka kataforėzės keliu. Tokiomis sąlygomis albuminas ir kitos organinės priemaišos koaguliuoja, o kaučukas tyro sluoksnio pavidalu gaunamas ant anodo. Patentas nieko nesako, kokiu būdu čia pašalinta kliūtis dėl izoliuojančio anodą kaučuko sluoksnio, nes ploniausiam kaučuko sluoksniui aptraukus anodą, elektros srovė turėtų būti pertraukta. Bet šiaipjau šita kataforėzė duoda ne tik išsyk tyrą medžiagą, bet ir vulkanizuotą medžiagą. Dalykas tas, kad pridėjus prie rubber latex'o emulsijos sieros koloidinio tirpalo atatinkamą kiekį, sieros koloidinės dalelės, kaipo neigiamai užtaisytos, koaguliuoja ant anodo kartu su emulsijos dalelėmis.

Dizelio variklių ir garo turbinų tvarkingam funkcionavimui palaikyti reikalinga daug tepalo ir daug vandens tam tepalui nuplauti, tikslu apginti tam tikras mašinos dalis nuo oksidacijos, ir todėl toksai atidirbęs vanduo turi žymius tepalo kiekius emulsijos pavidalo. Taigi ekonominiais sumetimais labai svarbu atgaivinti šitą tepalą iš vandens. Tai pasiekiama emulsijos koaguliacija, pridedant prie emulsijos alūno tirpalo, vadinasi, pridedant trivalenčio kationo Al, nes emulsijos dalelės užtaisytos elektriškai neigiamai. Į didelę cisterną, kurioje surenkamas toksai vanduo, pamaži pilamas alūno tirpalas ir, kaipo išdava, tepalas koaguliuoja ir gali būti atskirtas nuo vandens paprastu mechanišku būdu.

Paminėsime čia ir pastangas Vokietijoje ir Amerikoje atgaivinti labai brangintinus, kaipo trąšas, fosforo, azoto ir kalio junginius, kurie, kaipo žmogaus gyvenimo atmatos su kanalizacijos vandenimis patenka į upes ir pagaliau į jūrą. Vokiečiai mėgina atgaivinti šitas medžiagas koaguliacija. Dalykas tas, kad gėlame upių vandenyje visokios atmatos pasilieka suspensijoje ir zolių būklėje, o patekę į jūrą, natrio, magnio ir kalcio druskų įtakoje, koaguliuoja ir yra priežastimi deltų susidarymo. Kadangi deltų susidarymas yra labai

nepageidaujamas žmogaus ekonomikai fenomenas, tai, žinoma, labai svarbu būtų išimti iš upių vandens visą koloidinę medžiagą ir sunaudoti ją žemės ūkio reikalams, atsimenant, kad Nilo slėnio vaisingumas per tūkstančius ir tūkstančius metų yra palaikomas Nilo potvyniais, nes, išėjus vandeniui iš krantų, iš vienos pusės to vandens greitumas mažėja ir todėl prasideda suspensijų sedimentacija, o antra vertus, eina ir koaguliacija žemės druskų įtakoje. Paryžiuje dideli apylinkės žemės plotai aptręšiami kanalizacijos vandenimis ir paskum žymi to vandens dalis, paliusuota nuo nešvarumų ir perfiltruota, grįžta vėl į miesto vandentiekį.

Amerikiečiai taiko kataforėzę koloidinės medžiagos koaguliacijai iš kanalizacijos vandens. Vadinasi, čia koloidinė medžiaga precipituojama ant elektrodo, užtaisyto priešinga elektra. Sakoma, kad yra Amerikoje tokia instaliacija, kuri per dieną apdirba tokiu būdu apie milijoną galonų kanalizacijos vandens. Kataforėzė patogi ir tuo, kad čia tuo pačiu laiku koaguliuojami priešingų ženklų koloidai: elektroteigiamai užtaisyti ant katodo, o elektroneigiamai užtaisyti ant anodo.

Fotografinėms plokštelėms pagaminti labai svarbu turėti tyrą želatiną. Šitam reikalui želatinos valymas atliekamas elektroosmozės keliu. Želatina fotografinėms plokštelėms turi būti paliuosuota nuo riebalų, druskų ir visokių redukuojančių medžiagų. Todėl želatinos tirpalas įpilamas į indą tarp dviejų elektriškai indiferenitškų diafragmų, o išoriai tų abiejų diafragmų įleidžiami į skystimą du dideli elektrodai ir prie tų elektrodų pridedamas išorinis voltažas. Tokiomis sąlygomis neorganiniai ionai slenka priešingomis kryptimis ir išeina per diafragmas. Tuo paču laiku albuminai ir aplamai baltymai koaguliuoja ir gali būti atskirti nuo želatinos tirpalo mechaniškai. Tokiu būdu gaunama švari ir skaidri želatina. Aukščiausios rūšies klijai gaminami tuo pačiu būdu.

Paminėsime čia trumpai ir vokiečių pastangas panaudoti elektrišką osmozę pašalinimui vandens iš durpių. Drėgnos durpės padedamos tarp dviejų elektrodų, prie kurių pridedamas išorinis voltažas. Į durpes galima žiūrėti kaipo į akytą medžiagą, kuri kontakte su vandeniu užsitaiso elektriškai neigiamai, tuo tarpu kaip pats vanduo užsitaiso elektriškai tei-

giamai. Todėl elektriškos jėgos poveiky tasai vanduo slenka iš durpių katodo link. Vokiečių techniški žurnalai tvirtina, kad tokiu būdu galima pašalinti bent ¾ visos durpių drėgmės, paėmus durpes su drėgnumu iki 90%. O reikalingą tam elektros energiją, vokiečių nuomone, galima gauti suvartojus ⅙ dalį tokiu būdu nusausintų durpių. Visų tinkamiausias šitam procesui potencialo gradientas yra 4—5 voltų. Reikia tačiau pasakyti, kad nelengva iš durpių pašalinti vandens likučius ir tai yra priežastimi aprašyto čia durpių sausinimo proceso tik dalinio pasisekimo.

Paminėsime dar, kad elektroosmozę galima pritaikyti ir iš tikrųjų jau taikoma odų dirbimui. Galima suteikti odai tam tikrą potencialą, teigiamą arba neigiamą, ir tokiu būdu pritraukti prie odos tą ar kitą kailiaraugę medžiagą, kuri kaipo koloidas, irgi yra užtaisyta teigiamai arba neigiamai. Toliau jau kailiaraugės medžiagos koncentracija paviršutiniame odos sluoksnyje didėja dėka adsorpcijai.

Koloidiniai įvairių metalų tirpalai turi šiandien didelės reikšmės kaipo katalizatoriai (o kai kada ir kaip vaistai) ne tik laboratorijoje, bet ir technikoje. Ar tie tirpalai gaminami Bredigo metodu, ar chemiškos reakcijos keliu, visais atvejais juos reikia stabilizuoti, kad galima būtų išlaikyti juos ilgesnį laiką ir transportuoti. Dažniausiai tokiais atvejais kaipo apdraudžiamoji medžiaga vartojama koloidinė silicio rūkštis. Be to, metalo koloidinis tirpalas, apdraustas silicio rūkštimi, elektrolizuojamas, kad paliuosuoti tokį tirpalą nuo elektrolitų, nes toksai koloidinio tirpalo valymas yra daug greitesnis kaip jo dializavimas.

Galiausiai paminėsime ir adsorpcijos reikšmę technikai. Visų pirma mes čia turime galvoje dažymo procesus. Dažai aplamai charakterizuojasi tuo, kad smarkiai mažina paviršiaus įtempimą tarp dviejų fazių. Taigi einant Gibbso principu, jie smarkiai adsorbuojami, taip kad jų koncentracija paviršutiniame sluoksnyje darosi itin didelė ir žymiai peržengia jų tirpingumo ribas. Tokiomis sąlygomis dažai lengvai koaguliuoja arba precipituoja paviršutiniuose dažomos medžiagos sluoksniuose ir jau toliau sudaro tam tikras chemiškas kombinacijas su kai kuriomis amfoterinėmis medžiagomis, kurios randasi dažomoje medžiagoje. Reikia turėti galvoje, kad

pagal Gibbsą adsorpcijos procesas yra grįžtamasai.. Bet dažymas yra negrįžtamasai procesas ir dėka tik tokiam negrįžtamumui ir galima pasiekti patvarus nudažymas. Visa tai liečia ir odų dirbimą.

Druskų ir ionų adsorpcija turi didžiausios reikšmės ir agrikultūrai. Šiandien galima laikyti nustatytu faktu, kad bendras dirvos charakteris vienodai pareina kaip nuo tos dirvos chemiškos prigimties, taip ir nuo jos dalelių didumo arba nuo jos akytumo, kitaip sakant, nuo tų dalelių efektyvaus arba specifinio paviršiaus. Sunkūs moliai pasižymi mažu akytumu ir todėl menku specifiniu paviršium ir silpna adsorpcija druskų ir kitokių neelektrolitinių medžiagų, ištirpintų vandeny. Todėl tokia dirva laikoma bloga. Svarbiausias adsorpcijos uždavinys dirvoje yra — sulaikyti tirpstančias druskas paviršutiniuose' dirvos sluoksniuose, neleisti vandeniui tas druskas nuplauti ir joms patekti į gilesnius dirvos sluoksnius, ypač kada smarkiai lyja, nes gilesniuose dirvos sluoksniuose tos druskos jau nebeturi vertės. Adsorbuojanti dirvos galė pareina ne tik nuo jos akytumo ir chemiškos prigimties, bet ir nuo trąšų.

Yra ir daugiau koloidinės chemijos principų svarbių taikinimų technikai, agrikultūrai ir medicinai. Bet ir keleto čia duotų pavyzdžių užteks tam pamatyti, kokios reikšmės jau šiandien turi šita chemijos sritis žmogaus gyvenimo patobulinimui ir ko dar galima laukti iš tos srities ateityje.

9 §.

Termodinaminė chemiško aktingumo teorija*).

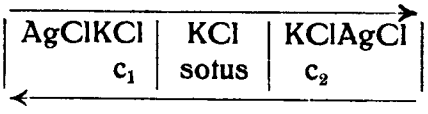
Apsilenkimai su veikiančiųjų masių dėsniu. Empirinis chemiško aktingumo apibrėžimas. Aktingumo ir kitų fiziškai-chemiškų dydžių koreliacija. Medžiagos pasprukimo tendencija ir lakumas. Parcialiniai molekuliniai dydžiai ir jų pagrindinės lygtys. Aktingumo apskaitymas iš tirpimo taško depresijos. Stipriųjų elektrolitų aktingumas ir jo apskaitymas iš padalinimo koeficijento, iš tirpintuvo garų spaudimo, iš tirpingumo, iš elektrovaromosios jėgos ir iš tirpimo taško depresijos. Elektrolitų mišinių aktingumo koeficijentas. Ionų stiprumas ir atskirų ionų aktingumas. Išvadų, liečiančių stipriųjų elektrolitų aktingumo koeficijentus, santrauka.

Veikiančiųjų masių dėsnis yra termodinamiškai pagrįstas tik homogeninių dujiškų sistemų ir smarkiai praskiestų tirpalų atžvilgiu, t. y. tokių sistemų atžvilgiu, kurioms galioja tobulųjų dujų dėsniai (žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamika", 5 §, 86—93 puslap.). Šito dėsnio pagrindą sudaro Wilhelmy postulatas, kuriuo aktinga medžiagos chemiška masė prilyginama tos medžagos koncentracijai, o toji koncentracija yra lygi molekulių skaičiui tūrio vienete tik dujiškoms sistemoms ir praskiestiems tirpalams. Todėl jau nagrinėdami esterifikacijos reakciją ir išreikšdami tos reakcijos konstantą koncentracijomis, mes pastebėjome apsilenkimą su veikiančiųjų masių dėsniu ta prasme, kad, keičiant koncentracijas, keičiasi ir jų santykis. Vadinasi, pakeičiant aktingą chemišką masę koncentracijomis, negalima buvo gauti pusiausviros

*) Šis straipsnis parašytas daugiausia pagal N. G. Lewis — M. Randall „Thermodynamik", Wien 1927.

konstantos (žiūr. šito veikalo 3 §-fą). Reikėjo atsižvelgti į asocijaciją vandens ir katalizatoriaus HCl, aplamai į fiziškai-chemiškas tos ar kitos dalyvaujančios reakcijoje molekulės atmainas, padaryti dėl tokių molekulių koncentracijų reikalingas pataisas ir tik tada galima buvo gauti pusiausviros konstantą. Visų griežčiau šitas apsilenkimas su veikiančiųjų masių dėsniu atsistojo prieš mus stiprių elektrolitų srityje, nes mes konstatavome, kad visi stiprūs elektrolitai pasižymi jonizacijos konstantos stoka (žiūr. šito veikalo 4-ji §-fą). Vadinasi, ir čia neįgalima aktingą jonų arba nedisocijuotų molekulių masę prilyginti jų koncentracijoms, apskaitomoms iš nustatomo laidumo matavimais disocijacijos laipsnio ir molekulinės tirpalo koncentracijos.

Su tuo pačiu aktingos masės ir koncentracijos nesutarimu mes susiduriame ir vadinamų koncentracijos galvaninių celių srityje. Paimsime, pavyzdžiui, celę



Čia elektrovaromosios jėgos versmė yra koncentracijų KCl skirtumas vienoje ir antroje celės dalyje. Kada celė veikia, tai koncentracija KCl iš dešinės pusės didėja, o iš kairės pusės mažėja (mes prileidžiame, kad iš pat pradžios $c_1 > c_2$) ir kada tos koncentracijos išsilygina, elektrovaromoji celės jėga darosi lygi nuliui. Bet perkėlimas tam tikro skaičiaus molekulių KCl iš kairės į dešinę celės pusę yra tolygus gauto darbo atžvilgiu perkėlimui atatinkamo vandens molekulių skaičiaus iš dešinės pusės į kairę pusę. Todėl dar 1872 metais Helmholtz'as, apskaitydamas tokios izoterminės ir grįžtamosios vandens destiliacijos maksimum darbą ir prilygindamas šitą darbą gautai elektros energijai, nustatė šitos koncentracijos celės elektrovaromajai jėgai tokią termodinaminę formulę: $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$. Reikia tačiau pasakyti, kad šita formulė galioja tik praskiestiems tirpalams ir tokiai celei, kurioje kontakto srityje tarp dviejų skystimų potencialų skirtumas yra lygus nuliui. Čia mes turime tokią celę, nes tarp abiejų tirpalų įterptas čionai sotus KCl tirpalas. Dėka tokiam įterpi-

mui potencialų skirtumas tarp abiejų skystimų eliminuojamas.

1887 metais Nernstas pritaikė tokioms koncentracijos celėms elektrolitinės disocijacijos teorijos principus ir gavo tokią elektrovaromosios jėgos formulę: $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2}$. Šitoje formulėje, kaip ir Helmholtz'o formulėje, c_1 ir c_2 reiškia KCl koncentracijas vienoje ir antroje celės pusėje, o γ_1 ir γ_2 reiškia šitų elektrolitų disocijacijos laipsnius, nustatytus laidumo matavimais sulig formule $\gamma = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot \frac{\eta}{\eta_o}$. Taigi $\gamma_1 c_1$ reiškia chloro arba kalio ionų koncentraciją pirmajame tirpale, o $\gamma_2 c_2$ reiškia tų pačių ionų koncentracijas antrame tirpale. Aišku, kad smarkiai praskiestiems tirpalams $\gamma_1 c_1 = c_1$ ir $\gamma_2 c_2 = c_2$, nes tokiems tirpalams galima priimti visišką disocijaciją. Vadinasi, tokiems tirpalams $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$. Tokiomis sąlygomis Nernsto formulė ir Helmholtz'o formulė darosi identiškomis. Taigi Nernsto formulės pagrindą sudaro van't Hoffo termodinaminiai nustatytas santykis tarp osmotinio spaudimo ir koncentracijas $P = cRT$, kitaip sakant, tobulų dujų dėsnių taikymas elektrolitų tirpalams ir prilyginimas iono arba molekulės aktingos masės jų koncentracijoms.

Pasirodo tačiau, kad ionų koncentracijų santykis, apskaitytas iš laidumo matavimų ir iš Nernsto elektrovaromosios jėgos formulės, nesutampa, kaip matyti iš šios lentelės:

$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 \cdot c_2}$	$\frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2} = \frac{a_1}{a_2}$
molekulinių koncentracijų KCl santykis	Ionų koncentracijų santykis iš laidumo	Ionų koncentrac. santykis iš elektrovaromosios jėgos
0,5 : 0,05	8,85	8,09
0,1 : 0,01	9,16	8,33
0,05 : 0,005	9,30	8,64
0,01 : 0,001	9,62	9,04

γ_1 ir γ_2, elektrolitinės disocijacijos arba ionizacijos laipsniai, čia apskaityti KCl tirpalams sulig formule $\gamma = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty} \cdot \frac{\eta}{\eta_o}$, o c_1 ir c_2 yra KCl molekulinės koncentracijos. $\alpha_1 c_1 = a_1$ ir $\alpha_2 c_2 = a_2$ apskaityti iš elektrovaromosios jėgos formulės:

$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2}$, išmatavus šitą elektrovaromąją jėgą ir žinant KCl molekulines koncentracijas c_1 ir c_2. Šituos dydžius G. N. Lewis, Kalifornijos Berkeley'o universiteto profesorius, ir laiko tikromis aktingomis arba efektingomis masėmis dalyvaujančių elektrovaromajame procese ionų. Taigi išeina, kad tos efektingos masės yra mažesnės kaip apskaitytos iš laidumo matavimų, ir todėl tų efektingų masių negalima pakeisti koncentracijomis. Iš analogijos su γ N. G. Lewis vadina α[1]) termodinaminiu disocijacijos laipsniu arba paprastai chemiško aktingumo koeficijentu. Taigi tuo ar kitu būdu nustatę šitą aktingumo koeficijentą α ir padauginę iš jo molekulinę medžiagos koncentraciją gausime aktingumą: $\alpha c = a =$ efektinga masė. Tokiu būdu mes turime empirinį chemiško aktingumo apibrėžimą, o kadangi termodinamika remiasi išimtinai empirijos daviniais, tai šitas empirinis apibrėžimas ir bus termodinaminis apibrėžimas.

Iš elektrovaromosios jėgos formulės

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

aišku, kad elektrovaromosios jėgos matavimais galima nustatyti tik relatyvus medžiagos aktingumas arba jos aktingumų santykis, bet N. G. Lewis visiškai pamatuotai tvirtina, kad prie tirpalų praskiedimų, didesnių kaip 0,001 N, medžiagos aktinga masė galima prilyginti jos koncentracijai, nes tokiems tirpalams galioja tobuli dujų dėsniai ir van't Hoffo nustatytas santykis $P = cRT$ (o stipresniems tirpalams, anot Lewiso, galioja santykis $P = aRT$, kur a yra tikra aktinga medžiagos masė arba jos efektinga koncentracija). Taigi jeigu mes sudarysime koncentracijos celę, turėdami iš vienos pusės celės 0,001N KCl, o iš antros pusės 0,0001N KCl, tai tada turėsime $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1 c_1}{c_2}$ nes tada mes galėsime parašyti $\alpha_2 = \gamma_2 = 1$. Iš šitos formulės, išmatavę elektrovaromąją jėgą, mes surasime aktingą masę $\alpha_1 c_1 = a$ ir žinodami c_1 surasime aktingumo koeficijentą α_1.

---

[1]) Anksčiau mes ženklu α žymėjome laidumu nustatytą elektrolitinės disocijacijos laipsnį, o dabar šitą dydį mes žymime ir žymėsime toliau ženklu γ.

Sudarysime dabar koncentracijos celę, turėdami iš vienos pusės 0,01N, o iš antros pusės 0,001N KCl. Išmatavę tokios celės elektrovaromąją jėgą, mes surasime aktingumą ir aktingumo koeficijentą K arba Cl jonams 0,01N KCl tirpalui. Eidami tuo pačiu keliu, mes sugebėsime nustatyti aktingumo koeficijentus ir aktingumus jonams K ir Cl įvairių koncentracijų KCl tirpalų. Mes čionai priimame, kad $K^{\cdot}$ ir Cl' aktingumai yra lygūs. Kaip mes pamatysime paskiau, šituo atsitikimu taip ir yra, bet aplamai jonų aktingumai nėra lygūs.

Taigi šituo elektrometriniu metodu mes galime nustatyti aktingumo koeficijentus α (arba termodinaminius disocijacijos laipsnius) įvairiems elektrolitams, prileisdami, kad vienvalenčių binarinių elektrolitų jonai pasižymi tuo paču aktingumu. Ši lentelė duoda kai kuriems elektrolitams koeficijentus α ir greta disocijacijos laipsnius iš laidumo γ įvairioms tų elektrolitų koncentracijoms.

c	α				γ			
gr. mol. elektrolito, skaitant 1000 gr. vandens	KCl	LiCl	HCl	KOH	KCl	LiCl	HCl	KOH
0,001	0,979	0,976	—	—	0,979	0,976	0,990	—
0,005	0,923	0,930	0,965	0 975	0,956	0,949	0,981	0,975
0,010	0,890	0,905	0,932	0,961	0,941	0,932	0,972	0,963
0,050	0,790	0 817	0,855	0,891	0,889	—	0,944	0,925
0,100	0,745	0,779	0,823	0,846	0,860	0,834	0,925	0,910
0,200	0,700	0,750	0,796	0,793	0,827	—	0,909	0,891
0,300	0,678	0,738	0,783	0,769	0,807	0,759	0,903	0,889
0,500	0,638	0,731	0,773	0,765	0,779	—	0,890	0,884
0,700	0,618	0,734	0,789	0,772	0,761	—	0,874	0,879
1,000	0,593	0,752	0,829	0,786	0,742	0,641	0,845	0,877
2,000	0,572	—	1,04	—	—	—	—	—
3,000	0,586	1,164	1,402	—	—	0,458	—	—

Iš šitos lentelės mes visų pirma matome, kad jau prie praskiedimo 1000 litrų vandens 1 gr. mol., t. y. tirpalams 0,001N Arrheniuso disocijacijos laipsnis γ ir aktingumo koeficijentas α iš tikrųjų sutampa. Bet šiaipjau šitie du dydžiai griežtai skiriasi vienas nuo antro: 1) abudu šitie dydžiai mažėja augant koncentracijai, bet α mažėja žymiai smarkiau kaip γ; 2) α augant koncentracijai pasiekia visiems parodytiems lentelėje elektrolitams minimumą ir, augant koncentracijai toliau, α ima

vėl augti ir net darosi didesnis už vienetą, tuo tarpu kaip γ, didėjant koncentracijai, visą laiką puola; 3) skirtumas tarp aktingumo koeficijentų įvairių elektrolitų tos pačios koncentracijos yra žymiai didesnis kaip skirtumas tarp disocijacijos laipsnių γ.

Taigi išėmus tik smarkiai praskiestus elektrolitų tirpalus laidumo matavimais negalima nustatyti ionų aktingumo (vadinasi, negalima prilyginti α ir γ vienas antram).

Remdamiesi šitomis išvadomis, mes galime medžiagos aktingumą (t. y. molekulių arba ionų aktingumą) apibrėžti kaipo dydį, charakteringą tai medžiagai ir kiekybiniai surištą su tos medžiagos osmotiniu spaudimu dujų dėsniais: $P = aRT$. Šitas dydis a, padėtas į veikiančiųjų masių dėsnio formulę vietoj koncentracijų, turi duoti konstantą visokioms koncentracijoms.

Įvairūs fizinės chemijos apibendrinimai, paliesti „Termodinamikoje ir šitoje Fizinės Chemijos dalyje, kaip, pav., veikiančiųjų masių dėsnis, garų spaudimo depresija, virimo temperatūros pakilimas, stingimo temperatūros depresija ir logaritminė elektrovaromosios jėgos išraiška, remiasi pirmuoju ir antruoju termodinamikos dėsniais ir dujų dėsnių galiojimu silpniems tirpalams. Taigi visuose šituose apibendrinimuose dydis γ turi būti pakeistas dydžiu α, o šitas dydis α, nustatant jį įvairiais metodais, turi būti identiškas. Taigi medžiagos aktingumas yra identiškas su jos reaktingumu ir todėl tai yra svarbus dydis cheminėje kinetikoje ir statikoje. Iš to, kas čia apie aktingumą pasakyta, aišku, kad tasai dydis yra empirinis ir todėl jis nieko negali pasakyti apie fiziniai chemiškų reakcjų mechanizmą. Šitos termodinaminės chemiško aktingumo teorijos autorius yra Gilbertas Newtonas Lewis, Berkeleyo universiteto, Kalifornijoje, profesorius. Cheminės kinetikos skyriuje mes susipažinsime su kita chemiško aktingumo teorija, kuri yra surišta su cheminės reakcijos mechanizmu ir, vadinasi chemiško aktingumo arba cheminių reakcijų radiacijos teorija. Šita teorija remiasi Einšteino nustatytu fotocheminio ekvivalento dėsniu, kuris sako, kad bet kuri molekulė turi absorbuoti 1 kvantą jai charakeringos radiacijos, kad ji taptų aktinga fotocheminėje reakcijoje. Šitos radiacijos teorijos autorius yra Williamas C. McC Lewis, fizi-

nės chemijos profesorius Liverpulio universitete. Bet čionai mes užsiimsime tiktai termodinamine chemiško aktingumo teorija, sulig kuria chemiškas aktingumas ir efektinga medžiagos koncentracija veikiančiųjų masių dėsnio atžvilgiu yra identiški dydžiai. Einant šita teorija, ionizacijos konstanta binarinio elektrolito, sakysime KCl, atrodo taip: $K = \frac{a^+ \cdot a^-}{a}$

Čionai a^+ reiškia kationo aktingumą, a^- aniono aktingumą ir a nedisocijuotos molekulės aktingumą. Vietoj a^+ mes galime paimti αc ir vieton a^- irgi αc, jeigu mes prileisime abiems ionams tą pati aktingumo koeficijentą. Bet vietoj a mes negalime paimti $(1-\alpha)c$, kaip tai mes darėme ligi šiol apskaitydami aktingą nedisocijuotų molekulių masę. Jeigu mes tai padarytumėm, tai tokiomis sąlygomis, didėjant tirpalo koncentracijai, augtų ir K. Taigi reikia tuo ar kitu būdu išmatuoti tikrą nedisocijuotų molekulių aktingumą ir tik tokį matavimu nustatytą dydį padėti į veikiančiųjų masių dėsnio formulę. Apie įvairius metodus nedisocijuotų molekulių aktingumui surasti mes kalbėsime paskiau. Čionai paliesime tik vieną iš tų metodų, kurio autoriai yra Washburnas ir Wielandas. Tie du autoriai konstatuoja, kad visiems stipriems binariniams elektrolitams ionizacijos konstanta $K = 0{,}02$ prie didelių praskiedimų, sakysime, koncentracijoms, pradedant nuo 0,001N ir žemiau. Paminėti autoriai laiko, kad tai yra tikra ionizacijos konstanta ir visokioms tokių binarinių elektrolitų koncentracijoms. Taigi nustačius ionų aktingumą elektrometriniu metodu ir pasiremiant ionizacijos konstantos formule, kurioje $K = 0{,}02$, galima apskaityti nedisocijuoto elektrolito aktingumą a. Tokie apskaitymai rodo, kad nedisocijuotų molekulių aktingumas a visokioms koncentracijoms yra žymiai didesnis kaip nedisocijuotų molekulių koncentracija c. Ionams, kaip jau mes matėme iš paskutinės lentelės, tasai aktingumas prie mažų koncentracijų yra mažesnis kaip tų ionų koncentracija, bet prie didelių koncentracijų ir ionų aktingumas darosi didesnis kaip jų koncentracija. Taigi prie didelių koncentracijų aktingumo atžvilgiu ionai elgiasi taip pat, kaip ir nedisocijuotos molekulės.

Vienas iš svarbiausių nagrinėjamos chemiško aktingumo teorijos uždavinių yra nustatymas santykių tarp šito aktin-

gumo ir kitų fiziniai chemiškų dydžių, kaip, sakysime, garų spaudimas, tirpingumas, elektrovaromoji jėga ir tt. Turėdami tokią koreliaciją, mes galėsime pritaikyti įvairius metodus šitam dydžiui nustatyti. Bet ir termodinamikoje, kaip ir kitose mokslo srityse, mes galime plačiai vartoti analogijos metodą, kada reikia nustatyti koreliaciją įvairiems fiziniai chemiškiems dydžiams. Tokiu keliu ir eina termodinaminės chemiško aktingumo teorijos autorius N. J. Lewis, ir mes čia trumpai pakartosime jo samprotavimus.

Mechanikoje mes sprendžiame apie sistemos pusiausvirą arba iš minimum potencinės energijos arba iš atstojamosios jėgos, lygios nuliui. Pirmuoju atveju mes sakome, kad mechaniška sistema yra pusausviroje, jeigu atliekant be galo mažas perstumas arba be galo mažus pakeitimus toje sistemoje jos potencinė energija nebesikeičia. Arba mes galime pasakyti, kad mechaniška sistema yra pusiausviroje, jeigu mes konstatuosime, kad įvairioms sistemos dalims atstojamoji veikiančių jėgų yra lygi nuliui. Pirmasai metodas liečia visą sistemą, o antrasai metodas yra daug patogesnis, nes daug lengviau nustatyti tą ar kitą sistemos dalies padėtį, negu apibrėžti visos sistemos padėtį.

Panašius santykius mes turime ir termodinamikoje, kada mes nagrinėjame termišką sistemos pusiausvirą. Mes galime pasakyti, kad kūnų sistema bus termiškoje pusiausviroje, kada tos sistemos entropė pasieks maksimumą, t. y. tada, kada bet kuri be galo maža šilimos srovė sistemoje nebekeičia sistemos entropės. Bet konstatuodami, kad visos sistemos dalys pasižymi ta pačia temperatūra, mes irgi galėsime tvirtinti, kad tokia sistema yra pusiausviroje šilimos atžvilgiu. Aišku, kad ir čia šitas paskutinis metodas pusiausvirai nustatyti yra daug patogesnis kaip pirmasis metodas, nes pirmuoju atveju mes turėtume įsitikinti, kad visos sistemos entropė nebesikeičia, tuo tarpu kaip antruoju atveju mums užtenka įsitikinti, kad vienur kitur sistemoje mes turime tą pačią temperatūrą.

Prilygindami šilimą substancijai, mes galime kalbėti apie tos substancijos tendenciją pasprukti iš to ar kito kūno ir galime laikyti temperatūrą tikru tos pasprukimo tendencijos matu. Kada mes turime reikalo su fiziniai chemine pusiau-

svira tarp įvairių fazių, tai ir čia mes galime apibrėžti pusiausvirą kaipo tokią padėtį, kurioje visos sistemos entropė yra pasiekusi maksimumą. Bet konstatuoti toksai dalykas yra labai sunku. Bet iš analogijos su šilima mes galime medžiagoms, iš kurių sudarytos atskiros fazės, priskirti tam tikrą pasprukimo tendenciją ir konstatavę, kad tos ar kitos medžiagos pasprukimo tendencija įvairiose fazėse yra ta pati, mes galėsime tvirtinti, kad šitos medžiagos atžvilgiu visos fazės yra pusiausviroje. Taigi šitas metodas heterogeninei pusiausvirai konstatuoti bus žymiai lengvesnis ir patogesnis, kaip toksai metodas, kuris liečia visą sistemą. Pavyzdžiui, temperatūra 0°C. ir spaudimu 1 atmosf. ledas ir skystas vanduo yra pusiausviroje. Vadinasi, ledo ir vandens pasprukimo tendencijos tokiomis sąlygomis yra lygios. Žemesnėmis temperatūromis skysto vandens pasprukimo tendencija yra didesnė kaip ledo pasprukimo tendencija ir todėl tokiomis sąlygomis nėra pusiausviros: vanduo virsta ledu. Kitas pavyzdys — natrio chlorido tirpalas. Natrio chlorido pasprukimo tendencija persotintame tirpale bus didesnė, kaip kieto natrio chlorido pasprukimo tendencija: tokiomis sąlygomis eis spontaninė natrio chlorido kristalizacija. Sočiame tirpale natrio chlorido pasprukimo tendencija bus lygi kieto natrio chlorido tendencijai: tokiomis sąlygomis mes turėsime pusiausvirą tarp skystos ir kietos fazių. Galiausiai nesočiame tirpale natrio chlorido pasprukimo tendencija bus mažesnė kaip kieto natrio chlorido pasprukimo tendencija: čia kietas natrio chloridas tirps toliau.

Kad galima būtų operuoti šita pasprukimo tendencija kiekybiniai, reikia surasti toksai dydis, kuris būtų tikru kiekybiniu tos pasprukimo tendencijos matu. Tokiu dydžiu dažnai būna laisva medžiagos energija arba, tiksliau sakant, gramolekulinė medžiagos laisva energija, arba, pagaliau, suprastinus, molinė laisva energija. Pusiausvirai tarp ledo ir skysto vandens temperatūra 0°C ir 1 atmosf. spaudimo galioja $dF=0$. Tas ir reiškia, kad pusiausviroje molinė skysto vandens laisva energija ir molinė ledo laisva energija yra lygios ir todėl atliekant be galo mažus medžiaginius pakeitimus tokioje sistemoje laisva sistemos energija nebesikeičia. Bet tokiomis sąlygomis atliekant ir baigtus medžiaginius pakeitimus, sakysi-

me, tirpstant baigtam ledo kiekiui, laisvos energijos atmaina irgi yra lygi nuliui: $\Delta F = 0$. Šitą procesą mes galime išreikšti tokia chemiška lygtimi: H_2O (kietas, 1 atmosf.) $= H_2O$ (skystas, 1 atmosf.). Pažymėję ženklu F_A molinę ledo laisvą energiją, o ženklu F_B molinę skysto vandens laisvą energiją, mes šitai reakcijai turėsime tokią lygtį bet kuria temperatūra: $\Delta F = F_B - F_A$. Šita lygtis sako, kad ΔF yra laisvos energijos padidėjimas virstant 1 moliui ledo vandeniu. Temperatūra 0°C, vadinasi, tirpimo temperatūra, $F_B = F_A$ ir todėl $\Delta F = 0$. Aukštesniomis temperatūromis šita reakcija vyksta savaime iš kairės į dešinę pusę. Vadinasi, $F_A > F_B$ ir $\Delta F < 0$; žemesnėmis temperatūromis $F_B > F_A$ ir $\Delta F > 0$. Taigi žemesnėmis temperatūromis termodinaminiai šita reakcija yra negalima.

Nagrinėdami pusiausviros sąlygas tirpaluose, mes irgi galime laikyti tos ar kitos medžiagos pasprukimo tendencijos matu jos molinę laisvą energiją. Bet turint reikalo su dujiškomis sistemomis ir su tirpalais nevisuomet galima bus laikyti molinę laisvą energiją medžiagos pasprukimo matu. Pavyzdžiui, dujų molinė laisva energija darosi be galo dideliu neigiamu dydžiu, kada tų dujų spaudimas artinasi prie nulio. Tas pats reikia pasakyti apie molinę laisvą energiją medžiagos tirpale, kada tos medžiagos koncentracija artinasi prie nulio. Taigi tokiais atvejais teks ieškoti kitų dydžių kiekybiniai išreikšti pasprukimo tendencijai.

Savaime aišku, kad medžiagos pasprukimo tendencija pareina nuo jos lakumo, kurį pažymėsime ženklu f, o tasai lakumas yra proporcingas medžiagos garų spaudimui. Taigi galima laikyti medžiagos pasprukimo tendencijos matu tos medžiagos garų spaudimą. Pavyzdžiui, tirpimo temperatūra ledas ir vanduo yra pusiausviroje, ir mes žinome, kad tokiomis sąlygomis ledo ir vandens garų spaudimai yra identiški. Mes jau anksčiau pabrėžėme, kad tokiomis sąlygomis ledo ir vandens pasprukimo tendencijos yra identiškos. Taigi čia garų spaudimas yra tikras pasprukimo tendencijos matas. Jeigu mes turime ledą ir vandenį žemiau tirpimo temperatūros, tai, kaip mes žinome, tokiomis sąlygomis ledo garų spaudimas yra mažesnis už vandens garų spaudimą, ir todėl tokiomis sąlygomis vanduo yra nepastovi forma, o ledas pa-

stovi. Aplamai pastovesnė medžiagos forma pasižymi visuomet mažesniu garų spaudimu kaip forma mažiau pastovi ir, vadinasi, pastovesnės formos lakumas yra mažesnis kaip mažiau pastovios formos.

Kada mes turime reikalo su tobuliomis dujomis arba su garais tokio mažo spaudimo, kad jiems galima taikyti tobulųjų dujų dėsnius, tai tokioms tobuloms dujoms arba tokiems garams, pereinant jiems ta pačia temperatūra iš padėties A į padėtį B, laisvos energijos atmainai galioja ši lygtis:

$$F_B - F_A = RT \ln \frac{p_B}{p_A} (1).$$

Bet kadangi tarp medžiagos lakumo ir jos garų spaudimo mes turime proporcingumo santykius, tai pereinant iš padėties A į padėtį B laisvos energijos atmainą, mes galime išreikšti ir taip:

$$F_B - F_A = RT \ln \frac{f_B}{f_A} (2)$$

arba tokios diferencinės lygties formoje: $dF = RT d \ln f$ (3). (Čia ženklu f visur pažymėtas tobulųjų dujų lakumas).

Kadangi mes tarp tobulųjų dujų lakumo ir jų spaudimo turime santykį $f = kp$ ir kadangi kiekviena medžiaga bent teoriniai gali būti pervesta begaliniu išsiplėtimu tos medžiagos garų į tobulųjų dujų padėtį, tai aplamai visais atvejais mes galime medžiagos lakumą matuoti jos garų spaudimu. Kad galima būtų šitą lakumą išreikšti skaičiais, mes sauvališkai prileidžiame, kad tobuloms dujoms galioja santykis: $f = p$. Tokiu būdu lakumo vienetu mes laikome 1 atmosf. ir lakumo dydžiui mes priskiriame spaudimo dimensijas.

Prileidę, kad tobulųjų dujų lakumas yra lygus jų spaudimui, pažiūrėsime, kaip galima išreikšti lakumas netobulų arba realių dujų, kitaip sakant, nėsant čionai lygybės tarp lakumo ir spaudimo, pažiūrėsime, kaip pareina tasai lakumas nuo spaudimo.

Iš lygties $pv = RT$, diferencijuodami ją, turime: $pdv = -vdp$. Kadangi pdv yra dujų išsiplėtimo darbas, o tasai darbas yra lygus laisvos energijos atmainai, tai $pdv = -dF$ ir todėl $dF = vdp$ arba $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = v$ (4).

Iš lygties (3) seka $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial F}\right)_T = \frac{1}{RT}$. Kombinuodami šitą lygtį ir (4) lygtį, mes gauname: $\left(\frac{d \ln f}{dp}\right)_T = \frac{v}{RT}$ (5), arba $RT d\ln f = v dp$. Integruodami šitą lygtį, mes gausime:

$$RT \ln \frac{f}{f'} = \int_{p'}^{p} v dp.$$

Taigi šita lygtimi mes nustatome lakumą, kaipo spaudimo funkciją, ir, integruodami, galėsime surasti f bet kuriam spaudimui, jeigu tik mums bus žinomas tasai f prie vieno iš tų spaudimų ir bus empiriniai nustatyta, kaip pareina v (molinis dujų tūris) nuo jų spaudimo.

Tokiomis sąlygomis bet kurią integraciją mes galime atlikti grafišku metodu, atidėdami molinius tūrius abscisėmis, o spaudimus ordinatėmis. Tokiu būdu mes gausime tų ar kitų realių dujų izotermą. Integralas $\int_{p'}^{p} v dp$ bus tada plotas, apibrėžtas ordinatės atkarpa tarp p ir p′ ir izotermos atkarpa tarp jos dviejų taškų, iš kurių vienas atatinka spaudimą p ir tūrį v, o antras spaudimą p′ ir tūrį v′. Šituo grafišku būdu visuomet galima atlikti integraciją ir prieiti prie tam tikro skaičiaus lakumui f.

Dažnai galima apskaityti lakumas realių dujų f, remiantis van der Waals'o lygtimi: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b\right) = RT$ arba $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$. Remdamiesi šita lygtimi, mes galime v pakeisti p arba dp pakeisti dv ir tokiu būdu surasti integralą

$$\int_{p'}^{p} v dp.$$

Bet eliminuoti v čionai mes negalime, nes van der Waalso lygtis yra trečiojo laipsnio lygtis v atžvilgiu. Bet už tat mes galime diferencijacijos keliu nustatyti dp. Diferencijuodami van der Waalso lygtį, mes gauname:

$$dp = \frac{-Rdv}{(v-b)^2} + \frac{2\,adv}{v^3}$$

Šituo reiškiniu mes pakeičiame dp lygtyje $RT\ln\frac{f}{f'}=\int_{p'}^{p} vdp$, integruojame ir gauname tokią lygtį:

$$\ln\frac{f}{f'}=\frac{b}{v-b}-\frac{b}{v'-b}-\ln(v-b)+\ln(v'-b)-\frac{2a}{RTv}+\frac{2a}{RTv'}.$$

Prileisime, kad tūris v' auga ligi begalybės. Tad $\frac{1}{v'}=0$ ir $p'=f'$, nes augant tūriui iki begalybės, netobulos dujos tampa tobulomis ir, kaip jau mūsų priimta, dujų lakumas darosi lygus jų spaudimui. Be to $v'=\frac{RT}{p'}$. Priimant visa tai domėn, paskutinė lygtis virsta lygtimi:

$$\ln f=\ln\frac{RT}{v-b}+\frac{b}{v-b}-\frac{2a}{RTv}.$$

Šita lygtis įgalina mus apskaityti netobulų dujų lakumą f, jegu mes žinome tų dujų van der Waalso lygties konstantas a ir b. Ši lentelė duoda spaudimą p, lakumą f ir santykius $\frac{p}{p_i}$ ir $\frac{f}{p}$ anglio rūkščiai CO_2 temperatūra 60°C, remiantis CO_2 konstantomis $a=3{,}1\cdot10^6$ (atmosf. x cm.^{3}) ir $b=34{,}0$ (b čia apskaityta 1 moliui CO_2).

p	f	$\frac{p}{p_i}$	$\frac{f}{p}$
25 atmosf.	23,2	0,992	0,928
50 „	42,8	0,83	0,86
100 „	70,4	0,51	0,70
200 „	91,0	0,43	0,45
300 „	112,0	0,59	0,37

Taigi mes matome, kad lakumas netobuloms dujoms, ypač dideliais spaudimais, yra žymiai mažesnis, kaip spaudimas.

Santykis trečioje lentelės skiltyje yra santykis tarp tikrojo spaudimo p ir spaudimo p_i, apskaityto remiantis dujų dėsniais, t. y. remiantis lygtimi $\frac{p}{p_i}=\frac{pv}{RT}$. Taigi mes matome iš lentelės, kad šitas santykis aplamai yra didesnis, kaip santykis $\frac{f}{p}$, parodytas ketvirtoje lentelės skiltyje.

Kadangi ne visoms realioms dujoms ir ne visiems garams yra nustatytos van der Waalso konstantos a ir b ir santykiai

tarp v ir p, tai bus ne pro šalį čia trumpai aprašyti dar vieną metodą netobulų dujų ir garų lakumui nustatyti. Šitas metodas yra tik apytikris, bet labai paprastas ir patogus. Jeigu mes žinome bet kuria temperatūra T molinį garų tūrį v, tai mes galime parašyti tokią lygtį: $v = \frac{RT}{p} - a$. Čia a yra skirtumas tarp $\frac{RT}{p}$, t. y. to molinio tūrio, kuris išeina taikant garams dujų dėsnius, ir tikro molinio tūrio v. Šitas dydis a aplamai yra temperatūros ir spaudimo funkcija. Taigi dabar mes turime:

$$RT\ln\frac{f}{f'} = \int_{p'}^{p} v\,dp = \int_{p'}^{p}\left(\frac{RT}{p} - a\right)dp = \int_{p'}^{p} RT\frac{dp}{p} - \int_{p'}^{p} a\,dp =$$

$$= RT\ln\frac{p}{p'} - a\,(p - p').$$

Kada $p' = 0$, tai $p' = f'$ (kaip jau mūsų priimta anksčiau, nes kada dujų spaudimas artinasi prie nulio, dujos virsta tobulomis ir tada dujų lakumas darosi lygus jų spaudimui). Priimdami šitą domėn iš paskutinės lygties, mes gausime:

$RT\ln\frac{f}{p'} = RT\ln\frac{p}{p'} - ap$, arba $\ln f = \ln p - \frac{ap}{RT}$, arba $\ln\frac{f}{p} = -\frac{ap}{RT}$,

arba $\frac{f}{p} = e^{-\frac{ap}{RT}}$. Bet $e^{-x} = 1 - x$, kada x yra mažas dydis. Taigi $\frac{f}{p} = 1 - \frac{ap}{RT}$. Bet $a = \frac{RT}{p} - v$. Taigi galop $\frac{f}{p} = \frac{pv}{RT}$. Taikindami tobulų dujų dėsnius mes turime: $v = \frac{RT}{p_i}$ ir gauname tada tokį santykį: $\frac{f}{p} = \frac{p}{p_i}$. Žodžiais, tikrajam dujų arba garų spaudimui mes turime lygtį: $p^2 = fp_i$ arba $p = \sqrt{fp_i}$. Tokiu būdu mes gauname labai paprastą metodą netobulų dujų ir garų lakumui f surasti. Tiesa, tasai metodas duos gerus skaičius dujų arba garų lakumui tik prie žemų spaudimų, nes mes pakeitėme v reiškinių $\frac{RT}{p_i}$, remdamiesi dujų dėsniais. Iš viršuj duotos CO_2 lakumo lentelės galima įsitikinti, kad apskaitydami šituo metodu CO_2 lakumą, mes padarysime klaidą ne didesnę, kaip 1% iki spaudimo 25 atmosf., o prie spaudimo 50 atm. ta klaida pasieks 4%. Iš čia išeina, kad, jeigu mes

turime reikalo su spaudimais keleto atmosferų, tai aprašytas čia metodas duos mums visiškai tinkamus skaičius garų ir dujų lakumui.

Kai dėl kietų ir skystų kūnų lakumo, tai mes jų lakumą galime prilyginti tų kūnų garų lakumui, kada jie yra pusiausviroje su savo garais, nes pusiausviroje kietos ir garų fazės arba skystos ir garų fazės lakumai yra identiški. O garų fazės lakumą mes galime apskaityti vienu iš čia išdėstytų metodų, pasiremdami tos garų fazės spaudimu. Duosime čia skysto chloro temperatūra 25°C. lakumo apskaitymą, kaipo pavyzdį, ir pasinaudosime trečiuoju metodu nustatytais santykiais $\frac{f}{p} = 1 - \frac{ap}{RT}$. Skysto chloro garų spaudimas temperatūra 25°C yra 7,63 atmosferų, o $\frac{a}{RT}$ skysto chloro garams yra lygus 0,011 (a čia nustatomas taip, kaip jau anksčiau aprašyta). Taigi mes turime $\frac{f}{7,63} = 1 - 0,011 . 7,63$, ir iš čia $f = 6,99$ atmosferų. Taigi skysto chloro lakumas temperatūra 25°C. yra 10% mažesis negu to chloro ta pačia temperatūra garų spaudimas.

Kaip keičiasi skysto chloro lakumas keičiantis spaudimui, mes galime surasti iš lygties: $RT \ln \frac{f}{f'} = \int_{p'}^{p} v dp = v(p - p')$.

Molinis skysto chloro tūris $v = 51$ cm.^{3} (tasai tūris labai mažai pareina nuo spaudimo), $p = 1$ atmosf. ir $p' = 7,63$ atmosf. ir $f' = 6,99$ atm. Taigi skysto chloro lakumas temperatūra 25°C ir prie spaudimo 1 atmosfera išeina: $f = 6,9$ atmosferų. Šitai išvadai galima prikišti, kad prie 1 atmosferos spaudimo chloras nėra skystoje būklėje temperatūra 25°C. Bet šitą priekaištą galima atremti tuo, kad ir skystą chlorą, kaip ir vandenį, galima perkaitinti. Vadinasi, bent teoriniai chloras gali būti skystoje būklėje ir tokiomis sąlygomis.

Panašiai galima apskaityti lakumą f ir kitų skystų ir kietų medžiagų, jeigu tik mes turėsime reikiamus empirinius davinius.

Galiausiai nustatysime, kaip pareina dujų lakumas (aplamai medžiagos lakumas) nuo temperatūros. Tam reikalui pa-

sinaudosime laisvos energijos atmainos lygtimi, pereinant dujoms arba garams į smarkiai praretintą būklę:

$$F' - F = RT\ln\frac{f'}{f}.$$

Diferencijuodami šitą lygtį iš T prie nuolatinio spaudimo p bet kuriai būklei, gausime:

$$\left(\frac{\vartheta F'}{\vartheta F}\right)_p - \left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p = R\ln\frac{f'}{f} + RT\left(\frac{\vartheta \ln f'}{\vartheta T}\right)_p - RT\left(\frac{\vartheta \ln f}{\vartheta T}\right)_p.$$

Kada mes turime smarkiai praretintas dujas, tai jų lakumas yra lygus jų spaudimui, ir kadangi mes čia turime bet kuriai būklei p = constant., tai ir f = constant. ir todėl $RT\left(\frac{\vartheta \ln f'}{\vartheta T}\right) = 0$. Be to, iš laisvos energijos atmainos lygties seka: $R\ln\frac{f'}{f} = \frac{F'-F}{T}$. Atsižvelgdami į tai, mes gausime tokią diferencinę lygtį:

$$\left(\frac{\vartheta F'}{\vartheta T}\right)_p - \left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p = \frac{F'-F}{T} - RT\left(\frac{\vartheta \ln f}{\vartheta T}\right)_p.$$

Iš termodinamikos mes žinome, kad F = H — TS ir

$$\left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p = -S = \frac{F-H}{T}\ ^*).$$

Čia H reiškia dujų arba garų šilimos turinį (žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamika", 80 pusl.). Atsižvelgdami į tai, mes gausime:

$$\frac{F'-H'}{T} - \frac{F-H}{T} = \frac{F'-F}{T} - RT\left(\frac{\vartheta \ln f}{\vartheta T}\right)_p \text{ arba } \left(\frac{\vartheta \ln f}{\vartheta T}\right)_p = \frac{H'-H}{RT^2}.$$

Šita lygtis nustato santykius tarp lakumo ir temperatūros. Dydis H' — H vadinasi „idealinė garavimo šilima". Tai yra šilimos turinio prieauglis, kada medžiaga garuoja į vakuumą. Pavyzdžiui, išsiplečiant deguoniui temperatūra 0°C nuo spaudimo 200 atmosferų į vakuumą H' — H = 340 kalorijų. Taigi deguoniui $\left(\frac{\vartheta \ln f}{\vartheta T}\right)_p = \frac{340}{1{,}989.273^2} = 0{,}0023$. Vadinasi, deguo-

*) Diferencijuodami lygtį F = H — TS, gauname: $\left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p = \left(\frac{\vartheta H}{\vartheta T}\right)_p - T\left(\frac{\vartheta S}{\vartheta T}\right)_p - S$. Bet einant Kirchhoffo dėsniu (žiur. Termodinamika) $\left(\frac{\vartheta H}{\vartheta T}\right)_p = Cp$ ir $\left(\frac{\vartheta S}{\vartheta T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\vartheta H}{\vartheta T}\right)_p = \frac{Cp}{T}$. Todėl $\left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p = -S$.

nio lakumas f, kylant temperatūrai, auga ir artinasi jo spaudimui. Jeigu lakumas augtų tuo pačiu tempu visą laiką, tai jau temperatūra 100°C lakumas ir spaudimas pasidarytų lygūs. Bet, kylant temperatūrai, vadinamas Joulio-Thomsono efektas visoms dujoms mažėja ir todėl aukštesnėmis temperatūromis lakumo koeficijentas darosi mažesnis ir kaipo išdava lakumas artinasi prie spaudimo lėtesniu tempu.

Anksčiau mes pabrėžėme, kad labai dažnai medžiagos pasprukimo tendenciją galima matuoti jos laisva energija. Kadangi medžiagos lakumas visais atvejais yra medžiagos pasprukimo tendencijos tikras matas, tai tarp medžiagos lakumo ir jos laisvos energijos mes turime tokius santykius:

$$\Delta F = F - F' = RT \ln \frac{f}{f^1} (1).$$

Santykį $\frac{f}{f^0} = a$ N. G. Lewis vadina medžiagos relatyviu aktingumu arba relatyviu lakumu. Tai svarbu ypač tokiais atvejais, kada negalima medžiagos lakumą toje ar kitoje būklėje išreikšti skaičiumi, kaip, sakysime, tada, kada mes turime reikalo su kieta visiškai nelakia medžiaga, pavyzdžiui, su sidabru arba auksu. Čionai f_0 reiškia medžiagos lakumą vadinamoje normalinėje būklėje. Taigi tinkamiau būtų ir aktingumą medžiagos toje normalinėje būklėje pažymėti atskiru ženklu a_0 ir relatyvų aktingumą išreikšti santykiu $\frac{f}{f_0} = \frac{a}{a_0}$. Bet laikydami normalėms būklėms $a_0 = 1$, mes paprastai kalbėsime apie santykį $\frac{f}{f_0} = a$, kaipo apie medžiagos aktingumą ir pereinant tai medžiagai iš vienos būklės į antrą būklę, jos laisvos energijos atmainą išreikšime lygtimi: $F - F_0 = RT \ln a$ (2). Čia F reiškia medžiagos laisvą energiją bet kurioje būklėje, o F_0 vadinamoje normalinėje būklėje. Šita lygtimi ir duodama grynai formalinis matematiškas medžiagos aktingumo apibrėžimas. Iš šito straipsnio pradžioje duotų lentelių mes matėme, kad labai praskiestiems tirpalams medžiagos aktingumas ir koncentracija yra identiški. Taip pat mes matėme, kad labai praretintoms dujoms lakumas ir spaudimas yra identiški. Todėl visais tokiais atvejais Lewis ir priima $a = f = p$. Be to, mes jau žinome, kaip medžiagos lakumas pareina nuo spaudimo nuolatine temperatūra, būtent,

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{RT}.$$

Taigi ir aktingumui mes priimame tą patį santykį

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{RT}.$$

Kai dėl normalinės medžiagos būklės, tai ją galima nustatyti tik sauvališkai ir sutartimi. Mes jau matėme, kad tobuloms dujoms visais atvejais $f = p$. Taigi tobuloms dujoms normaline būkle mes galime laikyti tokią būklę, kada $p = 1$, kitaip sakant, kada spaudimas yra lygus 1 atmosferai. Turėdami reikalo su netobulomis dujomis mes žinome, kad tokių dujų lakumas ir spaudimas nėra identiški, išėmus tik tokių dujų būklę be galo mažo spaudimo, kada, sakysime, riboje $p = 0$. Tokiomis sąlygomis ir netobuloms dujoms $f = p$ ir $\frac{f}{p} = 1$. Skystiems ir kietiems kūnams jų būklė prie 1 atmosferos spaudimo mes laikysime normaline būkle. Aplamai normalinė būklė yra tokia būklė, kada medžiagos, sakysime, šilimos talpumas, jos vidaus energija ir pan. yra tokio didumo, kaip be galo praretintų dujų. Taigi normalinė būklė yra tiktai hipotetinio pobūdžio būklė.

Iš duoto čia normalinės būklės apibrėžimo išeina, kad esant įvairioms fazėms pusiausviroje, tos pačios medžiagos normalinė būklė nustatoma atskirai kiekvienai fazei, ir todėl tos medžiagos aktingumai įvairiose fazėse ne identiški, o tik proporcingi dydžiai. Jeigu tai pačiai medžiagai visose fazėse mes nustatytume tą pačią normalinę būklę, tai tos medžiagos aktingumas visose fazėse būtų tas pats.

Jeigu tyrame skystyje arba net kietame kūne mes tirpiname kitą medžiagą, tai tirpintuvo aktingumas keičiasi ta pačia temperatūra einant Raoulto dėsniu $f_1 = a_1 = kN_1$. Tai reiškia, kad tirpintuvo aktingumas a yra proporcingas jo frakcinei molinei koncentracijai (dėl frakcinės molinės koncentracijos žiūr. prof. V. Čepinskio „Termodinamiką“, 5 §, 106—107 psl.). Taigi išeidami iš to, kad tirpintuvo normalinė būklė apibrėžta $a_1 = 1$ ir $N_1 = 1$, normalinę tirpalo būklę mes apibrėšime santykiu $\frac{a_1}{N_1} = 1$, turėdami galvoj, kad $a_1 = \frac{f_1}{f_1^0} = \frac{p_1}{p_0}$. Čia f_1 reiškia tirpintuvo lakumą tirpale ir f^0_1 tirpintuvo lakumą tyroje

normalinėje būklėje, p_1 reiškia tirpintuvo garų spaudimą virš tirpalo, o p_0 reiškia tirpintuvo garų spaudimą normalinėje būklėje. Šitas santykis yra labai svarbus aktingumo apskaitymui.

Kai dėl tirpinio (ištirpintos medžiagos) normalinės būklės, tai ji apibrėžiama santykiu $\frac{a_2}{N_2} = 1$ ir $N_2 = 0$. Čia a_2 reiškia tirpinio aktingumą, o N_2 jo frakcinę molinę koncentraciją. Vadinasi, be galo praskiesta tirpinio būklė (kada riboje $N_2 = 0$) mes laikome jo normaline būkle iš analogijos su paprastų dujų normaline būkle. Išreikšdami medžiagos koncentraciją vandens tirpale molių skaičiumi ant 1000 gr. vandens ir pažymėję šitą molių skaičių raide m, mes galime tirpinio normalinę būklę apibrėžti ir taip: $\frac{a_2}{m_2} = 1$ ir $m_2 = 0$, atsižvelgdami į tai, kad praskiestiems tirpalams molinė koncentracija yra proporcinga frakcinei molinei koncentracijai.

Iš viso to, kas anksčiau pasakyta apie medžiagos lakumą ir jos santykius su spaudimu ir iš duoto čia medžiagos aktingumo apibrėžimo aišku, kad tirpintuvo aktingumą tirpaluose galima nustatyti iš jo garų spaudimo viršuj tirpalo, remiantis santykiu $a_1 = \frac{p_1}{p^0_1} = \frac{f_1}{f^0_1}$. Čionai p_1 reiškia tirpintuvo garų spaudimą viršuj tirpalo, o p^0_1 reiškia tyro tirpintuvo garų spaudimą. Hildebrand'as ir Eastman'as 1915 metais išmatavo gyvsidabrio garų spaudimus temperatūra 325°C virš talio amalgamų. Jų matavimo vaisius duoda ši lentelė:

N_1	$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$	$\frac{a_1}{N_1}$
0,957	0,955	0,998
0,942	0,938	0,996
0,915	0,901	0,985
0,893	0,875	0,980
0,836	0,803	0,961
0,742	0,690	0,930
0,664	0602	0,907
0,614	0,548	0,893
0,497	0,433	0,871
0,347	0,293	0,844
0,202	0,166	0,822

Šitoje lentelėje N_1 reiškia frakcinę molinę gyvsidabrio koncentraciją talio amalgamose. 3-sios tos lentelės skilties skaičiai $\frac{a_1}{N_1}$ rodo talio amalgamų apsilenkimą su tobulais arba idealiniais tirpalais, nes tokiems tirpalams $\frac{a_1}{N_1} = 1$.

Kada tirpalas yra pusiausviroje su tirpinio garų spaudimu, vadinasi, kada garų fazėje mes turime ir tirpinio garus, tai aišku, kad ir tirpinio aktingumas galima apskaityti iš jo garų spaudimo. Pažymėsime tirpinio frakcines koncentracijas normalinėje būklėje ir bet kurioje būklėje ženklais N^0_2 ir N_2, aktingumus ženklais a^0_2 ir a_2 ir garų spaudimus p^0_2 ir p_2. Veikiant proporcingumo dėsniui tarp garų spaudimo ir aktingumo mes turime: $\frac{a_2}{p_2} = \frac{a_2^0}{p_2^0}$. Normalinėje tirpinio būklėje $a^0_2 = N^0_2$. Be to, mažėjant tirpinio koncentracijai, santykis $\frac{N_2}{p_2}$ artinasi prie santykio $\frac{N_2^0}{p_2^0}$ ir darosi šitam santykiui lygus prie $N_2 = 0$ (vadinasi, prie be galo didelio praskiedimo). Taigi

$$a_2 = p_2 \cdot \frac{a_2^0}{p_2^0} = p_2 \frac{N_2^0}{p_2^0} \text{ arba } \frac{a_2}{N_2} = \frac{p_2}{N_2} : \frac{p_2^0}{N_2^0}.$$

N. G. Lewis ir Storch'as 1917 metais matavo bromo (Br_2) garų spaudimą jo tirpaluose anglio tetrachloride CCl_4 koncentracijoms nuo $N_2 = 0{,}004$ iki $N_2 = 0{,}025$, ir konstatavo, kad šitoms koncentracijoms santykis $\frac{p_2}{N_2} = \text{const.} = 0{,}539$. Taigi išeina, kad bromo aktingumas anglio tetrachloride nurodytomis koncentracijomis yra lygus jo frakcinei molinei koncentracijai. Vadinasi, šitie bromo tirpalai neapsilenkia su tobulųjų arba idealinių tirpalų dėsniais, bet prie didesnių bromo koncentracijų pasireiškia žymūs apsilenkimai ir todėl aišku, kad normalinė bromo būklė tirpale skiriasi nuo tyraus skysto bromo būklės.

Kada tirpinio garams negalima taikyti tobulųjų dujų dėsnių, tai ir tokiu atveju galima surasti tirpinio aktingumas iš jo garų spaudimo. Pavyzdžiui, anglio rūkštis CO_2 yra netobulos dujos ir apsilenkia su dujų dėsniais. Paimsime CO_2 tirpalą vandeny molinio turinio m skystoje fazėje. Pažymėsime CO_2 aktingumą tokiomis sąlygomis ženklu a_2, CO_2 spaudimą

virš tirpalo ženklu p_2 ir lakumą ženklu f_2. Kadangi CO_2 tirpalas yra pusiausviroje su dujiška CO_2 virš tirpalo, tai lakumas f_2 anglio rūkšties tirpale ir dujiškoje būklėje yra tas pats. Atsižvelgdami į proporcingumą tarp aktingumo ir lakumo, mes galime parašyti $\frac{a_2}{f_2} = \frac{a_2^0}{f_2^0}$. Santykis $\frac{a_2^0}{f_2^0}$ liečia labai praskiestą CO_2 tirpalą. Vadinasi, $f^0_2 = p^0_2$. Antra vertus, tokiam labai praskiestam tirpalui $a^0_2 = m^0$. Taigi mes turime $\frac{a_2}{f_2} = \frac{m_0}{p_2^0}$. Santykis $\frac{m^0}{p_2^0}$ yra tirpingumo koeficijento riba, prie kurios tasai koeficijentas artinasi didėjant praskiedimui iki begalybės. Anglio rūkščiai temperatūra 0°C tasai ribos dydis $\frac{m^0}{p_2^0} = 0{,}076$. Todėl $a_2 = 0{,}076 \cdot f_2$.

Jeigu temperatūra 0°C mes turime CO_2 tirpalą virš kurio CO_2 spaudimas yra lygus 5 atmosferoms, tai iš anksčiau duotos CO_2 lentelės išeina, kad CO_2 lakumas tokiomis sąlygomis yra 4,88 atm.. Vadinasi, CO_2 aktingumas tokiomis sąlygomis $a_2 = 0{,}076 \cdot 4{,}88 = 0{,}371$.

Tokiais atvejais, kada negalima išmatuoti garų spaudimo ar tai tirpintuvo, ar tai tirpinio dėl to, kad tie dydžiai yra be galo maži, kaip pavyzdžiui, kietų metalų garų spaudimas, tai galima iš tokių metalų sudaryti galvaninę celę ir išmatuoti tos celės elektrovaromąją jėgą, o jau iš tos elektrovaromosios jėgos, kaip šito straipsnio pradžioje parodyta, apskaityti relatyvus metalo aktingumas, arba priėmus metalo aktingumą normalinėje būklėje už vienetą aplamai išreikšti metalo aktingumas tam tikru skaičiumi. Paprastai galvaninės celės elektrovaromoji jėga pareina ir nuo elektrodų ir nuo elektrolitų prigimties (žiūr. prof. V. Čepinskio „Temodinamika", 8 § 176—193 pusl.). Kada abudu elektrodai yra iš to paties elemento, o elektrolitai tos pačios druskos tirpalai, tik įvairių koncentracijų, tai mes turim paprasčiausią galvaninę kombinaciją, vadinamą koncentracijos celę. Tokios celės elektrovaromoji jėga pareina tik nuo elektrolitų sudėties. Bet mes galime turėti du skirtingos sudėties elektrodus, sakysime, tyrą varį, iš vienos pusės, ir varį su nedidele sidabro priemaiša, iš antros pusės, įmerktus į tą patį elektrolitą, sakysime, vario chloridą. Ir čia

mes turime koncentracijos celę, bet tos celės elektrovaromoji jėga čia visų pirma pareina nuo elektrodų, o nuo elekrtolitų tik tiek, kiek kulonų skaičius arba faraday'ų skaičius pareina nuo elektrolito ionų valentingumo. Kaip turint kontakte tyrą vandenį ir tirpalą, vanduo destiliuoja į tirpalą, taip ir čia, sujungus elektrodus viela varis perkeliamas nuo tyro elektrodo į elektrodą, kuriame ištirpintas nedidelis sidabro kiekis. Šito proceso laisvos energijos atmana yra $\Delta F = RT \ln \frac{a_1}{a_1^0}$. Čia a_1 reiškia vario aktingumą elektrode su sidabro priemaiša (vadinasi, tame elektrode, kuriame varis funkcionuoja kaipo tirpintuvas), o a^0_1 reiškia tyro vario aktingumą, t. y. jo aktingumą normalinėje būklėje. Bet tokiai būklei galioja $a^0_1 = 1$. Taigi $\Delta F = RT \ln a_1$. šituo atveju laisvos energijos atmaina pasirodo elektros energijos pavidalu. Todėl $-\Delta F = nF \cdot E$. Vadinasi, $-nF \cdot E = RT \ln a_1$ arba $E = -\frac{RT}{nF} \ln a_1$. Taigi čia mes turime galimybės išreikšti vario, kaipo tirpintuvo, aktingumą tam tikru skaičiumi, matuodami aprašytos čia koncentracijos celės elektrovaromąją jėgą. Šitoje formulėje F reiškia faradejų skaičių (F = 96.494 kulonų), surištą su 1 gramekvivalentu vario. Jeigu nagrinėjamos čia celės elektrolitas vario chloridas $CuCl_2$, tai vario ionai tame elektrolite dvivalenčiai ir todėl n = 2, nes n reiškia atatinkamų ionų valentingumą. Jeigu gi mes kaipo elektrolitą paimtumėm vario chlorirą CuCl, tai šitame elektrolite vario ionai būtų vienvalenčiai ir mes turėtumėm n = 1. Vadinasi, pirmuoju atveju elekrovaromoji jėga bus dusyk mažesnė negu antruoju. Tik šita prasme tokių koncentracijos celių elektrovaromoji jėga ir pareina nuo elektrolito. Šiaipjau mes galime paimti, sakysime, vario chloridą bet kurios koncentracijos arba vietoj vario chlorido paimti vario sulfatą, arba vario nitratą ir tt. ir visais tokiais atvejais gausime tą pačią elektrovaromąją jėgą.

Aprašytoje čia koncentracijos celėje metališkas varis funkcionuoja kaipo tirpintuvas, o sidabras, mažiau elektroteigiamas metalas kaip varis, funkcionuoja kaip tirpinys. Dažniau vartojamos tokios koncentracijos celės, kuriose labiau elektroteigiamas metalas funkcionuoja kaipo tirpinys, o mažiau elektroteigiamas metalas kaipo tirpintuvas. Pavyzdžiui, to-

kias celes mes turime vartodami kaipo elektrodus talio amalgamas (čia gyvsidabris mažiau elektroteigiamas metalas funkcionuoja kaipo tirpintuvas, o talis, labiau elektroteigiamas metalas, — kaipo tirpinys). Šitomis talio amalgamų celėmis mes čia ir užsiimsime, kad galėtum nustatyti talio aktingumą įvairios sudėties amalgamose. Tokios rūšies celės rūpestingai išnagrinėtos ir išmatuotos Richardso ir Danielso Amerikoje 1919 metais. Vadinasi, čia mes nustatysime tirpinio aktingumą iš elektrovaromosios jėgos. Jeigu mes kaipo elektrolitą tokioms celėms pavartosime chemiškai tyro TlCl tirpalą vandeny, tai tokios celės elektrovar. jėga bus $E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a^1_2}$. Čia a^1_2 reiškia talio aktingumą toje amalgamoje, kuri atsikartoja visose celėse. Tegu šitoje amalgamoje talio frakcinė molinė koncentracija bus N^1_2 (jeigu amalgama sudaryta iš n^1_1 gram. molių gyvsidabrio ir n^1_2 gr. molių talio, tai $N^1_2 = \frac{n^1_2}{n^1_1 + n^1_2}$) a_2 reiškia talio aktingumą antrame elektrode (antroje amalgamoje) ir N_2 reiškia talio frakcinę molinę koncentraciją šitoje amalgamoje. Vadinasi, čia mes sudarome eilę įvairių celių, visą laiką palikdami vieną amalgamą elektrodu[1]) tos pačios sudėties N^1_2 ir keisdami antrosios amalgamos sudėtį N_2. Tokiu būdu mes gauname relatyvų talio aktingumą $\frac{a_2}{a^1_2}$. Kada mes turime reikalo su labai praskiestomis amalgamomis, tai aktingumus mes galime pakeisti frakcinėmis molinėmis koncentracijoms ir elektrovaromąją jėgą tokių celių išreikšti taip:

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{N_2}{N^1_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a^1_2}.$$

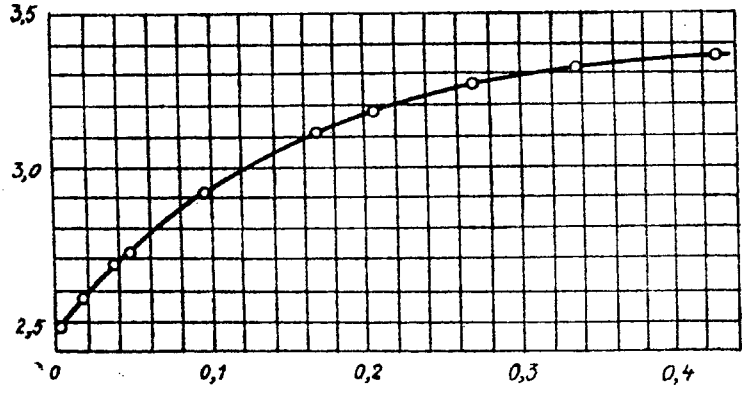
$R = 1{,}9885$, $T = 273 + 20$, $F = 96496$. Taigi pakeisdami Šitais dydžiais R, T ir F elektrovaromosios jėgos formulėje ir pereidami prie decimalių logaritmų, gauname:

$$E = -\frac{2{,}303 . 1{,}9885 . 293}{96496} \lg \frac{a_2}{a^1_2} = -0{,}0582 \lg \frac{a_2}{a^1_2}.$$

Iš čia $\lg a_2 = \frac{-E}{0{,}0582} + \lg a^1_2$. Iš šitos lygties matyt, kaip iš elektrovaromosios jėgos apskaitomas relatyvus talio aktingumas. Matavimo vaisius visuomet svarbu išreikšti grafiškai,

[1]) Anglai vadina tokį atsikartojantį elektrodą „referencijos elektrodu"

visų pirma, kad galima būtų interpoliacijos keliu apskaityti talio aktingumą ir tokios sudėties amalgamų, kurios nebuvo vartotos kaipo elektrodai, ir, antra, kad galima būtų ekstrapoliuoti iki begalinio praskiedimo, kada $a_2 = N_2$ ir tokiu būdu gauti progos išreikšti talio aktingumą įvairios sudėties amalgamose atskirais skaičiais (ekstrapoliuoti tokiam reikalui priseina todėl, kad visokie matavimai su labai praskiestais tirpalais yra ir keblus ir labai netikslus dalykas).



16 pieš.

Norėdami gauti paprastesnius ir aiškesnius santykius grafiškam paskutinės lygties išreiškimui, mes pakeisime ją, atimdami nuo jos kairiosios ir dešiniosios pusių $\lg N_2$. Tad gausime:

$$\lg \frac{a_2}{N_2} = \left(\frac{-E}{0{,}0582} - \lg N_2\right) + \lg a'_2.$$

Atidėdami abscisėmis N_2 (t. y. frakcines molines talio koncentracijas toje amalgamoje, kurios sudėtis keičiama), o ordinatėmis $\frac{-E}{0{,}0582} - \lg N_2$), mes gausime kreivę, kurią atvaizduoja 16 piešinys.

Kada $N_2 = 0$ (begalinis amalgamos praskiedimas), tai mūsų tirpinio normalinės būklės apibrėžimu $\frac{a_2'}{N_2} = 1$ ir $\lg \frac{a_2}{N_2} = 0$. Vadinasi, tokiu atveju $-\lg a'_2 = \left(\frac{-E}{0{,}0582} - \lg N_2\right)$. Tai reiškia, kad $-\lg a'_2$ yra lygus ordinatės atkarpai, kuria 16 pieš.

kreivė, tolydžiai ištiesta iki ordinatės ašies, atkerta nuo jos. Šituo ekstrapoliacijos būdu mes ir surandame tos amalgomos aktingumą, kurios sudėtis visuose eksperimentuose pasilieka be atmainos. Taip pat aišku, kad lg $\frac{a_2}{N_2}$ yra lygus ordinačių skirtumui bet kuriai vertei N_2 ir vertei $N_2 = 0$. Taigi mes čia grafiškai išreiškiame ne tiesioginius eksperimento davinių santykius, o santykius frakcinių molinių koncentracijų iš vienos pusės ir diferencijų tarp išmatuotos elektrovaromosios jėgos ir tam tikros funkcijos, kuri prie begalinio praskiedimo duoda paprastus santykius, iš antros pusės. Toksai grafiško išreiškimo būdas visuomet vartojamas, kada iš elektrovaromosios jėgos matavimų reikia apskaityti aktingumai, nes tada žymiai susiprastina interpoliacijos ir ekstrapoliacijos operacijos.

Eksperimento daviniai, atatinką 16 pieš. kreivei duoti šioje lentelėje.

Talio aktingumas amalgamose prie 20°C.

N_2	$-E$	$\frac{-E}{0{,}0582} - \lg N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$	a_2
0	$-\infty$	2,4689	1	0
0,003259	0	2,4869	1,042	0,003396
0,01675	0,0455	3,5592	1,231	0,02062
0,03723	0,07194	2,6660	1,574	0,05860
0,04856	0,08170	2,7184	1,776	0,08624
0,986	0,11118	2,9177	2,811	0,2772
0,1680	0,13552	3,1045	4,321	0,7259
0,2074	0,14510	3,1780	5,118	1,061
0,2701	0,15667	3,2610	6,196	1,674
0,3361	0,16536	3,3159	7,031	2,363
0,4240	0,17352	3,3558	7,707	3,268
0,428(sotus)	0,17387	3,3580	7,75	3,316
Tl (skystas peršaldytas			8,3	8,3

Nuolatinės sudėties amalgama čia paimta $N^1_2 = 0{,}00326$ frakcinių molių talio. Tai atatinka elektrovaromąją jėgą, išmatuotą Richardso ir Danielso. Pirmoje lentelės skiltyje paduotos frakcinės molinės talio koncentracijos amalgamoje, kurios sudėtis keičiama; antroje skiltyje duota $-E$, t. y. elektrovaromoji jėga tarp pažymėtos pirmoje skiltyje amalgamos

sudėties ir tarp nuolatinės sudėties amalgamos, kurioje $N^1_2 = 0{,}00326$. Trečioje skiltyje parodyti dydžiai $\left(\frac{-E}{0{,}0582} - \right.$ $\left. - \lg N_2\right)$; ketvirtoje skiltyje dydžiai $\frac{a_2}{N_2}$ ir galiausiai penktoje skiltyje talio aktingumas a_2. Iš lentelės matyti, kad $a_2 = 3{,}316$ galioja sočioms amalgamoms, t. y. tokioms amalgamoms, kurios jau turi kietos amalgamos perteklių. Lewis mano, kad tokios sočios amalgamos potencialas yra lygus kieto talio potencialui, nes rusų Kurnakovo ir Pušino tyrinėjimai rodo, kad talis ir gyvsidabris nesudaro chemiškų junginių. Be to priimama, kad gyvsidabris visiškai netirpsta kietame talyje. Bet šita nuomonė neatatinka Richardso ir Danielso nustatytam faktui, kad sočios amalgamos potencialas yra 0,0025 voltais žemesnis kaip tyro talio potencialas. Taigi reikia manyti, kad gyvsidabris šiek tiek tirpsta talyje.

Dydis $\frac{a_2}{N_2}$, kaip rodo lentelė, prie didesnių koncentracijų skubiai artinasi prie nuolatinio dydžio 8,3. Tasai dydis atatinka peršaldytą skystą talį. Vadinasi, jeigu talis funkcionuotų kaipo tirpintuvas, tai mes, eidami viršuj duota normalinės būklės definicija, laikytumėm šitą dydį už vienetą. Tai reiškia, kad dviejų normalinių būklių lakumo santykis yra lygus 8,3. Vienoje iš tų normalinių būklių $\frac{a_2}{N_2} = 1$ prie $N_2 = 1$, o antroje iš normalinių būklių $\frac{a_2}{N_2} = 1$ prie $N_2 = 0$.

Mes čia gan smulkiai apsistojome ties santykiais tarp elektrovaromosios jėgos ir aktingumo ir ties grafiškos tų santykių išraiškos ypatumais, nes šitas metodas medžiagos aktingumui nustatyti yra vienas iš patogiausių ir tiksliausių ir yra labai plačiai vartojamas.

Tirpinio aktingumas galima apskaityti ir iš jo pasidalinimo koeficijento tarp dviejų tirpintuvų. Pavyzdžiui, skalaudami mažus bromo kiekius su vandeniu ir su CCl_4 rasime, kad temperatūra 25°C santykis tarp molinės bromo koncentracijos vandeny ir frakcinės molinės koncentracijos anglio tetrachloride $\frac{m}{N_2} = 0{,}371$. Kadangi mes čia turime reikalo su silpnais

tirpalais, tai mes galime parašyti šitą pasidalinimo koeficijentą ir taip: $\frac{m^0}{N_2^0} = 0{,}371$. Pažymėsime bromo aktingumus prie begalinio praskiedimo vandeny ir anglio tetrachloride ženklais a^0_v ir a^0_t, o didesnėms tirpalų koncentracijoms a_v ir a^t. Tad mes turime: $\frac{a_v}{a_t} = \frac{a^0_v}{a^0_t} = \frac{m^0}{N^0_2} = 0{,}371$, nes prie begalinio praskiedimo bromo aktingumas vandeny yra lygus jo molinei koncentracijai, o tetrachloride bromo frakcinei molinei koncentracijai N^0_2. Iš čia seka $a_v = 0{,}371$, $a_t = 0{,}371\, N_2$, nes, kaip jau mes matėme nagrinėdami bromo garų spaudimą virš jo tirpalų, iki frakcinės koncentracijos $N_2 = 0{,}025$ bromo aktingumas anglio tetrachloride yra lygus bromo frakcinei koncentracijai. Taigi, nustačius silpniems bromo tirpalams padalinimo koeficijentą tarp vandens ir CCl_4 ir jo frakcinę koncentraciją anglio tetrachloride, galima apskaityti jo aktingumas vandeny.

Bet jeigu sektumėm jodo pasidalinimą tarp glicerino ir dalinimo koeficijentą tarp vandens ir CCl_4 ir jo frakcinę koncentracijoms (frakcinėms), kaip 0,0001—0,002, mes konstatuotumėm, kad santykis $\frac{N_g}{N_t}$ nėra pastovus ir puola nuo 0,5 iki 0,4. Aišku, kad šituo atveju santykis jodo aktingumo glicerino fazėje ir frakcinės molinės koncentracijos toje pačioje fazėje nebus pastovus dydis, o padidės (per 20%), pereinant nuo tirpalo 0,0001 į tirpalą 0,002.

Tarp tirpalo komponentų aktingumų veikia tam tikras santykis ir todėl iš vienos komponentos aktingumo galima apskaityti kitos komponentos aktingumas. Bet tokiems apskaitymams ir tolimesniam aktingumo problemos nagrinėjimui reikia iš pradžios šiek tiek susipažinti su parcialiniais moliniais dydžiais. Tuo mes dabar ir užsiimsime.

Tegu mes turime tirpalą, sudarytą iš n_1 molių medžiagos x_1 ir n_2 molių medžiagos x_2, ir tegu to tirpalo tūris bus V. Šitas tūris yra vadinama ekstenzyvė tirpalo savybė, nes pareina nuo medžiagos kiekio. Mes galime kalbėti ir apie kitas šito tirpalo savybes, kaip, sakysime, jo šilimos talpumas, jo vidaus energija, jo laisva energija ir tt. Ir šitos savybės yra ekstenzivės taip pat kaip ir tirpalo tūris. Bet einant aditi-

vumo principu, visos tokios ekstenzyvės savybės galima išreikšti kaipo sumą atatinkamų tirpalo komponentų savybių, apskaitytų komponentų moliui. Vadinasi, galima nustatyti, kokią viso tirpalo dalį sudaro tos ar kitos komponentos tūris, jeigu mes nustatysime tos ar kitos komponentos vadinamą parcialinį molinį tūrį (iš analogijos su dujų mišinio spaudimu, kuris yra lygus sumai parcialinių įvairių dujų, esamų mišinyje, spaudimų). Matematiškai komponentos parcialinį molinį tūrį mes galime apibrėžti taip:

$$\bar{v}_1 = {}^{1}) \frac{\vartheta V}{\vartheta n_1} \text{ arba } \bar{v}_2 = \frac{\vartheta V}{\vartheta n_2}.$$

Konkrečiai kalbant, parcialinis molinis tūris tos ar kitos komponentos yra tirpalo tūrio atmaina (tūrio padidėjimas arba jo sumažėjimas), pridedant prie didelio tirpalo kiekio 1 molį tos ar kitos komponentos.

Iš šito apibrėžimo visų pirma išeina, kad parcialinis molinis tūris nepareina nuo medžiagos kiekio ir todėl yra intenzyvė savybė. Tas pats reikia pasakyti ir apie kitus parcialinius molinius dydžius, kaip parcialinis molinis šilimos talpumas, parcialinė molinė laisva energija ir tt. Be to, molinis tūris (t. y. medžiagos 1 gr. mol. tūris, intenzyvė savybė) visuomet yra teigiamas dydis, tuo tarpu kaip parcialinis medžiagos molinis tūris gali būti ir teigiamas ir neigiamas dydis. Tas pats reikia pasakyti ir apie kitus parcialinius molinius dydžius.

Šitie parcialiniai moliniai dydžiai turi didžiausios reikšmės sprendžiant įvairias tirpalų problemas ir todėl visų pirma susipažinsime su kai kuriais metodais tiems dydžiams nustatyti. Mes čia kalbėsime apie parcialinį molinį tūrį. Bet visa tai, kas čia bus pasakyta apie šitą dydį, liečia ir kitus parcialinius molinius dydžius.

Tos ar kitos tirpalo komponentos parcialinis molinis tūris gali būti apskaitytas, jeigu empiriniai yra nustatytas vadinamas tariamasai tos komponentos molinis tūris φ, nes šitas φ santykiuoja su parcialiniu moliniu tūriu taip:

$$\varphi : \bar{v}_2 = \frac{\Delta V}{\Delta n_2} : \frac{dv}{dn_2}$$

---

[1]) Bruožu virš ženklo mes visuomet žymėsime parcialinius molinius dydžius.

(taigi kaip santykis baigtų tūrio atmainų ir molių skaičiaus atmainų su santykiu be galo mažų tūrio atmainų ir be galo mažų molių skaičiaus atmainų). Iš čia aišku, kad be galo praskiestiems tirpalams, kada riboje $n_2 = 0$, šitie dydžiai darosi identiški: $\varphi = \bar{v}_2$.

Paimsime tirpalą, sudarytą iš n_1 molių tirpintuvo ir n_2 molių bet kurios medžiagos. Pažymėsime tirpintuvo molinį tūrį ženklu v_1 (o parcialinį tirpintuvo molinį tūrį mes žymime tuo pačiu ženklu, tik su bruoželiu, vadinasi $\bar{v}_1$; taip pat mes žymime ir kitus parcialinius molinius dydžius, sakysime, parcialinį molinį šilimos talpumą $\bar{C}_p$ arba parcialinę molinę laisvą energiją $\bar{F}$). Jeigu visas tirpalo tūris yra V, tai tirpinio tūris bus $V - n_1 v_1$ ir, vadinasi, tariamasai tirpinio molinis tūris bus $\varphi = \frac{V - n_1 v_1}{n_2}$. Tais atvejais, kada šitas tariamasai molinis tūris yra empiriniai nustatytas, galima analitiniu metodu surasti parcialinis molinis tūris. Pavyzdžiui, iš daugybės NaCl tirpalų tūrių matavimų išeina, kad NaCl tariamasai molinis tūris gali būti išreikštas tokia empirine lygtimi:

$$\varphi = \frac{V - n_1 v_1}{n_2} = 16{,}4 + 2{,}5\, n_2 - 1{,}2\, n_2^2$$

$$\text{arba } V = n_1 v_1 + 16{,}4\, n_2 + 2{,}5\, n_2^2 - 1{,}2\, n_2^3.$$

Diferencijuodami šitą lygtį iš atžvilgio į n_2 prie nuolatinio n_1, mes gauname:

$$\frac{\partial V}{\partial n_2} = \bar{v}_2 = 16{,}4 + 5{,}0\, n_2 - 3{,}6\, n_2^2.$$

Tirpalui, kuriame ant 1000 gr. vandens yra 0,5 moliai NaCl, sulig paskutine lygtimi, išeina $\bar{v}_2 = 18$.

Kada mes neturime empirinės tariamojo molio tūrio išraiškos, tai visuomet galima surasti parcialinis molinis tūris grafišku metodu, atidedant molių skaičius n_2 abscisėmis, o atatinkamus tirpalo tūrius ordinatėmis. Aišku, kad $\frac{\partial V}{\partial n_2} = \bar{v}_2$ bus tangentė kreivės taškui, kuris atatinka ordinatei V ir abscisei n_2. Šitą grafišką metodą galima pavartoti visuomet ir ne tik parcialiniam moliniam tūriui nustatyti, bet ir kitiems parcialiniams moliniams dydžiams surasti. Kai kada grafiš-

kas metodas gali būti žymiai suprastintas, bet apie tai galima pasiinformuoti bet kuriame didesniame termodinamikos kurse.

Galiausiai duosime čia dar keletą lygčių, kurios nustato santykius tarp šitų parcialinių molinių dydžių ir atatinkamų jiems tirpalų savybių. Pažymėsime aplamai tokių tirpalų ekstenzyvę savybę ženklu G. Šitas dydis yra temperatūros, spaudimo ir tirpalo sudėties funkcija. Kada temperatūra ir spaudimas pasilieka be atmainos, tai šitas dydis yra tik sudėties funkcija. Taigi tokiomis sąlygomis binarinio tirpalo atatinkamieji parcialiniai moliniai dydžiai bus

$$\bar{g}_1 = \frac{\vartheta G}{\vartheta n_1} \text{ ir } \bar{g}_2 = \frac{\vartheta G}{\vartheta n_2} \quad (1).$$

Pagrindinė diferencinė lygtis be galo mažai dydžio G atmainai yra:

$$dG = \frac{\vartheta G}{\vartheta n_1} dn_1 + \frac{\vartheta G}{\vartheta n_2} dn_2 + \ldots \quad (2)$$

arba atsižvelgiant į lygtį (1) $dG = \bar{g}_1 \cdot dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 + \ldots$ (3).

Iš parcialinių molinių dydžių apibrėžimo išeina, kad tie dydžiai yra tirpalo komponentų relatyvių kiekių funkcijos ir todėl jie nesikeičia, kada prie tirpalo pridedamos įvairios komponentos tokiais kiekiais, kad tirpalo sudėties relatyvūs kiekybiniai santykiai nesikeičia. Atsižvelgdami į tai, mes galime integruoti lygtį (3) ir gauti lygtį:

$$G = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \ldots (4).$$

Šita lygtis ir rodo, kad ta ar kita tirpalo ekstenzyvi savybė gali būti išreikšta kaipo suma dydžių, iš kurių kiekvienas yra sandauga molinio skaičiaus ir atatinkamo parcialinio molinio dydžio. Taigi čia ir apsireiškia aditivumo principas.

Diferencijuodami (4) lygtį n_1 ir n_2 ažvilgiu, mes gauname:

$$dG = n_1 d\bar{g}_1 + \bar{g}_1 dn_1 + n_2 d\bar{g}_2 + \bar{g}_2 dn_2 + \ldots (5)$$

ir atsižvelgdami į lygtį (3), prieiname galiausiai prie tokios lygties:

$$n_1 d\bar{g}_1 + n_2 d\bar{g}_2 + \ldots = 0 \, (6).$$

(4) ir (6) lygtys yra dvi pagrindinės lygtys parcialiniams moliniams dydžiams.

Kai kuriais atsitikimais toms dviem pagrindinėms lygtims galima suteikti ir kita forma. Pavyzdžiui, kada mes turime

vadinamą tirpalo molį, t. y. tokį tirpalą, kurio komponentų molių skaičių suma yra lygi vienetui. Vadinasi, tada mes turime: $n_1 + n_2 + n_3 + \ldots = 1$ ir frakcinės molinės koncentracijos $N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3+\ldots} = n_1$; $N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2+n_3+\ldots} = n_2$ ir tt. Imant visa tai galvon, pagrindinės lygtys (4) ir (6) virsta lygtimis $G = N_1\bar{g}_1 + N_2\bar{g}_2 + \ldots$ (7) ir $N_1 d\bar{g}_1 + N_2 d\bar{g}_2 + \ldots = 0$ (8).

Kada vienos iš komponentų molių skaičius, sakysim n_1 yra pagrindinė kintamoji, tai nuolatine temperatūra ir prie nuolatinio spaudimo (6) lygtis atrodo taip:

$$n_1\left(\frac{\vartheta\bar{g}_1}{\vartheta n_1}\right)_{pT} + n_2\left(\frac{\vartheta\bar{g}_2}{\vartheta n_1}\right)_{pT} + \ldots = 0 \quad (9)$$

arba kada $N_1 = n_1$ ir $N_2 = n_2$ (8) lygtis priima tokią išvaizdą:

$$N_1\left(\frac{\vartheta\bar{g}_1}{\vartheta n_1}\right)_{pT} + N_2\left(\frac{\vartheta\bar{g}_2}{\vartheta n_1}\right)_{pT} + \ldots = 0 \quad (10).$$

Jeigu gi mes binariniam tirpalui kaipo pagrindinę kintamąją parinksime N_2, tai mes tada turėsime tokią lygtį:

$$N_1\frac{\vartheta\bar{g}_1}{\vartheta N_2} + N_2\frac{\vartheta\bar{g}_2}{\vartheta N_2} = 0 \quad (11) \text{ arba } \frac{\vartheta\bar{g}_1}{\vartheta N_2} : \frac{\vartheta\bar{g}_2}{\vartheta N_2} = -\frac{N_2}{N_1} \quad (12).$$

Kada mes turime reikalo su be galo praskiestais binariniais tirpalais, tai arba $N_1 = 0$ arba $N_2 = 0$. Todėl arba

$$\frac{\vartheta\bar{g}_1}{\vartheta N_2} = 0 \text{ arba } \frac{\vartheta\bar{g}_2}{\vartheta N_2} = \infty \text{ ir } \frac{N_2}{N_1} = 0.$$

Vadinasi, tokiu atveju kreivė yra tiesi linija, lygiagretė arba abscisei arba ordinatei.

Galiausiai, jeigu G yra tokios rūšies dydis, kaip, sakysime, temperatūrinis tūrio koeficijentas (vadinasi, $G = \frac{\vartheta V}{\vartheta T}$), tai $\bar{g}_1 = \frac{\vartheta}{\vartheta n_1}\frac{\vartheta V}{\vartheta T} = \frac{\vartheta}{\vartheta T}\cdot\frac{\vartheta V}{\vartheta n_1} = \frac{\vartheta\bar{v}_1}{\vartheta T}$ (13).

Remdamiesi nurodytais čia santykiais tarp parcialinių molinių dydžių ir žinodami, sakysime, tirpalo vienos komponentos parcialinę laisvą molinę energiją tam tikrose koncentracijos ribose, galima nustatyti ir antrosios komponentos parcialinę laisvą molinę energiją ta pačia temperatūra ir tose pačiose koncentracijos ribose.

Tegu mes turime binarinį elektrolitą iš n_1 molių vienos komponentos ir n_2 molių antrosios komponentos. Tad

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \text{ ir } N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}.$$

Tai yra tirpalo komponentų frakcinės molinės koncentracijos. Bet $N_1 + N_2 = 1$ ir todėl $dN_1 = -dN_2$.

Einant (8) lygtimi parcialinėms komponentų laisvoms energijoms galioja santykis: $N_1 d\bar{F}_1 + N_2 d\bar{F}_2 = 0$, iš kur išeina $d\bar{F}_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\bar{F}_2$ (1). Integruodami šitą paskutinę lygtį, gausime: $\bar{F}_1 - \bar{F}_1^1 = -\int_{N_2^1}^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d\bar{F}_2$ (2). Taigi šita lygtimi ir nustatomi santykiai tarp parcialinių molinių laisvų energijų vienos ir antros komponentų. Taikant šitą lygtį, reikia tik neužmiršti, kad parcialinė laisva energija skiriasi nuo kitų parcialinių molinių dydžių tuo, kad prie begalinio praskiedimo ji artinasi prie neigiamos begalybės. Taigi ir tenka šitą parcialinę molinę laisvą energiją pakeisti aktingumu, remiantis žinoma jau mums diferencine lygtimi: $dF = RT d\ln a$ (3). Tad (1) lygtis virsta tokia lygtimi:

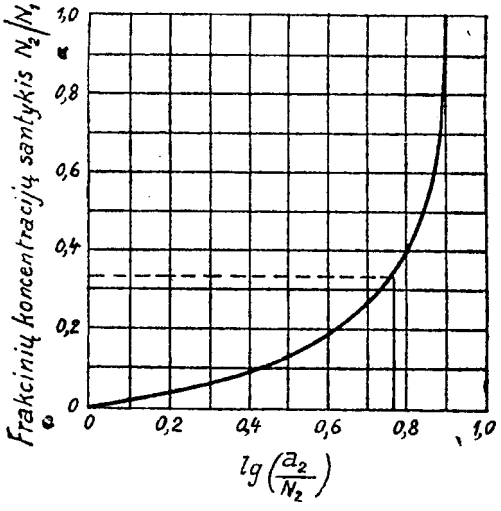
$d\ln a_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\ln a_2$ (4) arba integruotoje formoje: $\ln \frac{a_1}{a_1^1} = -\int_{N_2^1}^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d\ln a_2$ (5). Dažniausia šitas integralas priseina apskaityti grafišku būdu, norint iš tirpinio aktingumo surasti tirpintuvo aktingumą. Patogesniam integralo grafiškam apskaitymui modifikuosime (4) lygtį, pasirėmę šiais santykiais: $dN_1 = -dN_2$ (žiūr. aukščiau) arba $\frac{N_1 dN_1}{N_1} = -\frac{N_2 dN_2}{N_2}$, arba $N_1 d\ln N_1 = -N_2 d\ln N_2$, arba $d\ln N_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\ln N_2$ (6). Atimdami šitą (6) lygtį iš (4) gausime: $d\ln a_1 - d\ln N_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\ln a_2 + \frac{N_2}{N_1} d\ln N_2$ arba $d\ln \frac{a_1}{N_1} = -\frac{N_2}{N_1} d\ln \frac{a_2}{N_2}$ (7).

Integruodami šitą (7) lygtį ir pereidami prie decimalinių logaritmų turėsime:

$$\lg \frac{a_1}{N_1} - \lg \frac{a_1^1}{N_1^1} = -\int_{N_2^1}^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d\lg \frac{a_2}{N_2} \quad (8).$$

Atidėdami abscisėmis $\lg \frac{a_2}{N_2}$, o ordinatėmis $\frac{N_2}{N_1}$, mes gausime kreivę, kuri apibrėžia tam tikrą plotą. Aišku, kad

plotas, apibrėžtas dviem kreivės taškais, kurie atatinka dvi tirpalo sudėtis, bus lygus skirtumui tarp dviejų $\lg\frac{a_1}{N_1}$ reikšmių. Bet tasai plotas kreivės apačioje bus lygus $\lg\frac{a_1}{N_1}$, jeigu mes begaliniam praskiedimui priimsime $N^1_2 = 0$. Tad $\frac{a^1_1}{N^1_1} = 1$ ir todėl $\lg\frac{a^1_1}{N^1_1} = 0$. Tokiu būdu ir nupiešta kreivė



17 pieš.

17 pieš., kuri liečia talio aktingumą jo amalgamose temperatūra 20°C. Čia abscisėmis atidėti $\lg\frac{a_2}{N_2}$ (lieča talį), o ordinatėmis amalgamos sudėties $\frac{N_2}{N_1}$. Taigi čia plotas kreivės apačioje, apibrėžtas bet kuriuo tos kreivės tašku, duoda integralą:

$$\int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1}\, d\lg\frac{a_2}{N_2} = \lg\frac{a_1}{N_1} \quad (9).$$

Šitaį kreivė nupiešta remiantis talio aktingumu amalgamose temperatūra 20°C, kaip tas aktingumas išeina iš elektrovaromosios jėgos matavimų (žiūr. anksčiau talio aktingu-

mą amalgamose). Iš talio aktingumo mes tokiu būdu surandame gyvsidabrio (tirpintuvo) aktingumą, kurį ir duoda ši lentelė.

N_2	$\frac{N_2}{N_1}$	$\frac{a_2}{N_2}$	$\frac{a_1}{N_1}$
0	0	1	1
0,005	0,00502	1,06	0,9998
0,01	0,0101	1,15	0,999
0,05	0,526	1,80	0,986
0,1	0,111	2,84	0,950
0,2	0,250	4,98	0,866
0,3	0,428	6,60	0,790
0,4	0,667	7,57	0,734
0,5	1,000	7,98	0,704

Remdamiesi tos pačios formos lygtimis, mes galime surasti ir tirpinio aktingumą, jeigu mes žinome tirpintuvo aktingumą tam tikrose koncentracijos ribose. Tokiu atveju (9) lygtis atrodo taip:

$$\lg \frac{a_2}{N_2} = -\int_0^{N_2} \frac{N_1}{N_2} \, d \lg \frac{a_1}{N_1} \quad (10).$$

Jeigu mes čia atidėtumėm abscisėmis $\lg \frac{a_1}{N_1}$ (tirpintuvo aktingumą), o ordinatėmis $\frac{N_1}{N_2}$, tai gautumėm hiperbolinę kreivę, kuri asimptotiškai artinasi prie ašių. Vadinasi, čia mes grafišku metodu negalėtumėm tiksliai nustatyti plotą tarp kreivės ir ašių ir negalėtumėm atlikti ekstrapoliacijos iki begalinio praskiedimo. Todėl čia tenka griebtis ypatingų grafiškų metodų, sudarant ad hoc funkcijas (žiūr. dėl šitų ypatingų grafiškų metodų Lewis-Randall, Thermodynamik, 233—235 pusl.). Bet mes turime įvairiems tirpintuvams empirines lygtis, kurios išreiškia tų tirpintuvų garų spaudimus virš tirpalo, kaipo sudėties funkciją. Kadangi garai virš tirpalo yra pusiausviroje su tirpalu ir kadangi tokiems garams galima taikyti tobulųjų dujų dėsnius, tai čia tirpintuvo aktingumas bus lygus garų spaudimui ir todėl garų spaudimo empirinės lygtys bus ir aktingumo empirinės lygtys. Vadinasi, čia galima bus analitiniu metodu surasti integralą lygties (10).

Fizinės chemijos literatūroje yra daugybė davinių, liečiančių įvairių įvairiausių tirpalų stingimo temperatūras. Todėl suprantama, kad aktingumo apskaitymas iš stingimo temperatūros depresijos dar labiau praktikuojamas, kaip aktingumo apskaitymas iš elektrovaromosios jėgos. Taigi apsistosime kiek smulkiau ties šituo metodu aktingumui apskaityti.

Nagrinėdami perėjimą iš tyros skystos fazės į tyrą kietą fazę, mes galime skystą fazę pasirinkti kaipo narmalinę medžiagos būklę. Tad skystos fazės aktingumas bus lygus vienetui ir jos šilimos turinys bus lygus nuliui. Pažymėsime kietos fazės aktingumą ženklu a_s. Tad einant van't Hoffo izochora (žiūr. Termodinamika, 5 §, 96—97 puslap.)

$$\frac{d \ln a_s}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1).$$

Čia ΔH reiškia slaptą stingimo šilimą.

Pažymėsime absoliutinę stingimo temperatūrą (savaime suprantama, kad čia kalbama apie tirpintuvo stingimo temperatūrą) ženklu T_0. Tegu sistema kieta-skysta fazė randasi ϑ^0 žemiau šitos absoliutinės stingimo temperatūros. Tad sistemos temperatūra $T = T_0 - \vartheta$. Iš čia mes turime $dT = -d\vartheta$ (2). Tegu toliau ΔH_0 reiškia slaptą stingimo šilimą temperatūra T_0 ir ΔCp reiškia skirtumą molinių šilimų kietos ir skystos fazių. Tad $\Delta H_0 - \Delta Cp\vartheta = \Delta H$ (3).

Atsižvelgdami į tai, mes gausime iš (1) lygties tokią lygtį:

$$d \ln a_s = \frac{(\Delta H_0 - \Delta C_p d\vartheta) d\vartheta}{R(T_0 - \vartheta)^2} \quad (4)$$

(reikia atsižvelgti ir į tai, kad $T = T_0 - \vartheta$).

Pakeisdami trupmeną $\frac{1}{R(T_0 - \vartheta)^2}$ atatinkama eile, mes suteiksime lygčiai (4) tokią formą:

$$d \ln a_s = \frac{1}{RT^2}\left(1 + 2\frac{\vartheta}{T_0} + 3\frac{\vartheta^2}{T^2} + \ldots\right)(\Delta H_0 - \Delta C_p d\vartheta) d\vartheta \text{ arba}$$

$$d \ln a_s = \frac{d\vartheta}{RT_0^2}\left[\Delta H_0 + \left(\frac{2\Delta H_0}{T_0} - \Delta C_p\right)\vartheta + \left(\frac{3\Delta H_0}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_p}{2}\right)\vartheta^2 + \ldots\right] \quad (5).$$

Integruojame šitą paskutinę lygtį ir gauname:

$$\ln a_s = \frac{1}{RT_0^2}\left[\Delta H_0 \vartheta + \left(\frac{\Delta H_0}{T_0} - \frac{\Delta C_p}{2}\right)\vartheta^2 + \left(\frac{\Delta H_0}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_p}{3T_0}\right)\vartheta^3 + \ldots\right] \quad (6).$$

Čionai integracijos konstanta yra lygi nuliui, nes tempera-

tūra $\vartheta = 0$ kieta ir skysta fazė yra pusiausviroje ir todėl $a_s = a_l = 1$ (čia a_l reiškia skystos fazės aktingumą).

Taikydami (5) arba (6) lygtis tyro vandens stingimui (t. y. taikydami reakcijai $H_2O_{skystas} = H_2O_{kietas}$) mes turime: $T_0 = 273$, $\Delta H_0 = 1438$ (—79,7 . 18,016 slapta molinė vandens stingimo šilima) ir $\Delta C_p = -9$ (skirtumas molinių šilimų kieto vandens ir skysto vandens $= 9 - 18 = -9$). Iki 20—30° žemiau stingimo taško mes galime ignoruoti aukštesniųjų laipsnių narius lygtyse (5) ir (6), nes ekspermentinių davinių klaidų akivaizdoje tie nariai neturi reikšmės. Tokiomis sąlygomis vandeniui (5) lygtis atrodo taip:

$$d \ln a_s = (-0{,}009696 - 0{,}0000103\ \vartheta)\ d\vartheta \quad (7).$$

Šita lygtis tinka aktingumams arba laisvoms energijoms arti nuo stingimo taško arba nuo perėjimo taško nustatyti ir ypatingai yra naudinga tinkamam suvartojimui davinių, kurie liečia tirpalų stingimo temperatūras.

Dažnai tenka iš tirpalo stingimo temperatūros depresijos nustatinėti tirpinio aktingumą. Turėdami reikalo su vandens tirpalais ir pažymėję vandens aktingumą ženklu a_1, o tirpinio aktingumą ženklu a_2, einant (4) lygtimi, mes turime

$$d \ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1.$$

Suderindami šitą lygtį su lygtimi (7), mes gauname:

$$d \ln a_2 = -\frac{55{,}51}{m} (-0{,}009696 - 0{,}0000103\ \vartheta)\ d\vartheta \quad (8).$$

Čionai $N_1 = \frac{1000}{18{,}016} = 55{,}51$, $N_2 = m$ (molinė tirpinio koncentracija) ir $d \ln a_1 = (-0{,}009696 - 0{,}0000103\ \vartheta)\ d\vartheta$.

Kada mes turime be galo praskiestą tirpalą, kada, vadinasi, ϑ artinasi nuliui, tai lygtis (8) atrodo taip:

$$d \ln m = \frac{55{,}51}{m}\ 0{,}009696\ d\vartheta,$$

nes tada $a_2 = m$. Iš šitos paskutinės lygties išeina:

$$\frac{dm}{m} = \frac{55{,}51}{m}\ 0{,}009696\ d\vartheta \text{ arba } \frac{d\vartheta}{dm} = \frac{1}{55{,}51 . 0{,}009696} = 1{,}858.$$

Šitas dydis reiškia stingimo temperatūros depresiją, apskaitytą vienam tirpinio moliui prie be galo didelio tirpalo praskiedimo. Tai yra konstanta, charakteringa tirpintuvui, kurią

mes pažymėsime ženklu λ. Tai yra stingimo temperatūros depresija, kurią mes konstatuotume, jeigu mes vieną medžiagos molį ištirpintume 1000 gr. vandens ir jeigu tasai tirpalas reikštų tobulo arba idealinio tirpalo savybes, vadinasi, neapsilenktų su dujų dėsniais.

Atsižvelgdami į tai, kad $\lambda = \frac{d\vartheta}{dm} = \frac{1}{55{,}51 \cdot 0{,}009696}$, mes iš lygties (8) gauname: $d \ln a_2 = \frac{d\vartheta}{\lambda m} + 0{,}00057 \frac{\vartheta d\vartheta}{m}$ (9).

Antrasis šitos lygties dešiniosios pusės narys iki molinės koncentracijos yra toksai mažas dydis, kad jis galima atmesti. Bet pradedant nuo molinės koncentracijos ir daugiau, tasai dydis negalima ignoruoti.

Bandymo rezultatų interpretacijai diferencinė lygtis (9) netinka. Reikia tą lygtį integruoti ir suteikti jai kiek galima patogesnę formą, kad kiek galima paprasčiau su jos pagalba galima būtų apskaityti tirpinio aktingumas. Su tuo tikslu mes įvedame naują funkciją j, kurią apibrėžiame taip: $j = 1 - \frac{\vartheta}{\lambda m}$ arba $1 - j = \frac{\vartheta}{\lambda m}$. Diferencijuodami šitą lygtį, mes gauname: $-dj = \frac{\vartheta d}{\lambda m} - \frac{\vartheta dm}{\lambda m^2}$ arba $\frac{d\vartheta}{\lambda m} = \frac{\vartheta dm}{\lambda m^2} - dj = \frac{\vartheta}{\lambda m} d \ln m - dj$ arba $\frac{d\vartheta}{\lambda m} =$ $= (1-j) d \ln m - dj$, nes $\frac{\vartheta}{\lambda m} = 1-j$.

Atsižvelgus į tai, (9) lygtis virsta lygtimi:

$$d \ln a_2 = (1-j) d \ln m - dj + 0{,}00057 \frac{\vartheta d\vartheta}{m}.$$

Atimdami nuo šitos lygties abiejų pusių $d \ln m$, mes gauname lygtį:

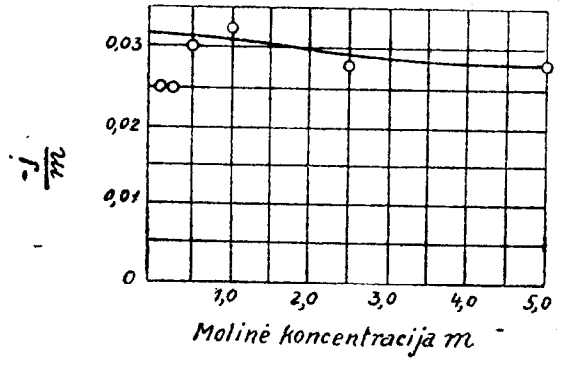
$$d \ln \frac{a_2}{m} = -j d \ln m - dj + 0{,}00057 \frac{\vartheta d\vartheta}{m} \quad (10).$$

Galiausiai integruota (10) lygtis duoda tokią lygtį:

$$\ln \frac{a_2}{m} = \int_0^m -j d \ln m - \int dj + \int_0^m 0{,}00057 \frac{\vartheta}{m} d\vartheta \quad (11).$$

Prie begalinio praskiedimo atskiri dešiniosios lygties pusės nariai virsta nuliais, o prie baigtų koncentracijų pirmasai

ir trečiasai lygties integralai surandami grafišku būdu, $o - \int dj = -j$. Pirmasai integralas yra plotas apačioje kreivės, kuri nupiešta atidedant abscisėmis m, o ordinatėmis $\frac{-j}{m}$ kaip rodo 18 pieš. Šita kreivė liečia glicerino tirpalų stingimo taškus. Tokiu pat būdu nustatomas ir trečiasai (11) lygties integralas, kaipo plotas kreivės apačioje, kuri gauta atidedant abscisėmis ϑ, padauginta į 0,00057, o ordinatėmis $\frac{\vartheta}{m}$. Atatinką šitą kreivę daviniai parodyti šioje lentelėje.



18 pieš.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	$-j$	$\frac{-j}{m}$	A	B	$\lg\left(\frac{a_2}{m}\right)$	$\frac{a_2}{m}$
0,1	0,1863	1,863	0,0025	0,025	0,003	0,0002	0,0026	1,006
0,2	0,3734	1,867	0,005	0,025	0,006	0,0005	0,0051	1,012
0,5	0,9430	1,886	0,015	0,030	0,016	0 0009	0,0138	1,032
1,0	1,918	1,918	0,032	0,032	0,031	0,0021	0,0284	1,068
2,0	3,932	1,966	0,058	0,029	0,062	0,0041	0,0539	1,132
5,0	10,58	2,116	0,139	0,028	0,141	0,0120	0,1297	1,384

Šitoje lentelėje ženklais A ir B pažymėti pirmasai ir trečiasai (10) lygties integralai, o ženklu $\frac{a_2}{m}$ santykis glicerino aktingumo ir jo molinės koncentracijos. Iš lentelės matyti, kad integralas B iki žymesnių koncentracijų neturi reikšmės ir gali būti atmestas, nes tik prie koncentracijos 5m to integralo įtaka pasireiškia 1% didumo dydžio $\frac{a_2}{m}$ vertėje. Be to,

iš šitos lentelės matyti, kad atsižvelgdami į neišvengiamas klaidas santykį $\frac{j}{m}$ galima laikyti konstanta. Vadinasi, ne tik begaliniam praskiedimui j yra proporcingas m, bet ir vidutiniškoms tirpalo koncentracijoms. Kas čia apie šitą santykį pasakyta del glicerino tirpalų, galioja ir kitų neelektrolitų tirpalams. Tai labai svarbu, nes, dėka šitai išvadai, galima daryti ekstrapoliacijas begaliniam praskiedimui, neatsižvelgiant į stingimo taškus labai praskiestų tirpalų, kuriuos tiksliai nustatyti negalima. Galiausiai šita išvada įgalina mus atmetus trečiąją integralą B iš (11) lygties gauti tokią lygtį: $\ln \frac{a_2}{m} = \int_0^m -\frac{j}{m}\, dm - j = -2j$, arba pereinant prie decimalinių logaritmų: $2{,}303 \lg \frac{a_2}{m} = -2j$ (12). Šita lygtis taikoma praskiestiems tirpalams taip: gaunama kreivė, atidedant dm ordinatėmis, o m abscisėmis. Šita kreivė mažai kuo skiriasi nuo gulsčios linijos ir todėl ji išlyginama taip, kad išeitų gulsčia linija. Iš tokios išlygintos ir ekstrapoliuotos linijos surandamas j, kuris ir įvedamas į (12) lygtį.

Šita išvada turi labai didelės reikšmės tirpalų aktingumus nustatant. Reikia tik atsiminti, kad ji padaryta prileidus, jog tirpalo praskiedimo šilima yra toksai mažas dydis, kad ją galima ignoruoti. Ta praskiedimo šilma yra gangreit nulis visais tais atvejais, kada mes turime reikalo su vidutiniško stiprumo ir silpnais tirpalais. Bet jeigu ta praskiedimo šilima nėra nulis, tai tada mes galime aktingumui pritaikyti van't Hoffo izochoros lygtį $\frac{d \ln a}{dT} = \frac{-\bar{L}}{RT^2}$ (čia $\bar{L}$ reiškia parcialinę molinę praskiedimo šilimą) ir įnešti atatinkamų pataisų į (10) lygtį.

Tirpalų virimo temperatūros pakilimas retai vartojamas aktingumui apskaityti dėl sunkumo tiksliai nustatyti tokį virimo temperatūros pakilimą, ypač silpniems tirpalams. Dažniau tam tikslui vartojami tirpalų garų spaudimų matavimai. O kaip iš tų garų spaudimų pereiti prie aktingumų — viršuj parodyta.

Kad čia išdėstytų termodinaminių išvadų dėl stingimo temperatūros taikymas elektrolitams būtų pakankamai aiškus, priminsime, kad elektrolitai aplamai reiškia didesnę stingimo temperatūros depresiją už neelektrolitus, ir van't Hoffo koeficijentas i yra ne kas kita, kaip santykis pastebėtos molinės stingimo temperatūros depresijos ir tos molinės stingimo temperatūros depresijos $\lambda = \frac{d\vartheta}{dm} = \frac{\vartheta}{m'}$, kuri būtų, jeigu neturėtų vietos elektrolitinė disocijacija. Bet čia tarp įvairių elektrolitų mes pastebime tuojau charakteringą skirtumą. Pavyzdžiui, pereidami prie praskiestų acto rūkšties tirpalų, mes konstatuojame, kad $\frac{\vartheta}{m}$ peržengia dydį 1,858 ir auga, bet iš to augimo mes negalime spręsti, ar šitas dydis be galo dideliems praskiedimams artinasi prie naujos konstantos, ar ne. Antra vertus, sekdami trichloracto rūkšties stingimo temperatūros depresiją, mes lengvai konstatuojame, kad prie begalinio praskiedimo šitam elektrolitui dydis λ darosi dusyk didesnis negu neelektrolitams, t. y. darosi lygus 3,716. Iš šito dydžio didėjimo, augant temperatūrai, mes ir darome išvadą apie elektrolitinę druskų, rūkščių ir bazių disocijaciją. Charakteringa, kad tokiems elektrolitams, kaip acto rūkštis, kuriems, augant praskiedimui, auga ir λ, bet nepasiekia didesnės nuolatinės vertės, galioja Ostwaldo praskiedimo dėsnis, tuo tarpu kai tokiems elektrolitams, kaip trichloracto rūkštis, Ostwaldo praskiedimo dėsnis visiškai netinka. Todėl mes ir darome skirtumą tarp silpnų ir stiprių elektrolitų, ir tasai skirtumas nėra paviršutinis dalykas, o yra esminis ir liečia pačią silpnų ir stiprių elektrolitų struktūrą. Taip, pavyzdžiui, disocijacijos laipsnis $\gamma = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ stipriųjų elektrolitų, esant silpnoms koncentracijoms, pareina nuo jų valentingumo, tuo tarpu kai silpniems eletkrolitams jokio sąryšio tarp jų valentingumo ir disocijacijos laipsnio nėra. Esant mažoms koncentracijoms, visi vienvienvalenčiai elektrolitai, kaip KCl, CH_3COONa ir pan. turi tą patį disocijacijos laipsnį, taip pat viendvivalenčiai elektrolitai, kaip K_2SO_4, $BaCl_2$ ir pan. irgi turi tą patį disocijacijos laipsnį, bet jau mažesnį už vienvienvalenčių elektrolitų ir galiausiai dvidvivalenčiai elektrolitai, kaip $MgSO_4$, turi tą

patį disocijacijos laipsnį, bet dar žemesnį kaip viendvivalenčiai elektrolitai. Tas pats reikia pasakyti ir apie vadinamą „termodinaminį disocijacijos lapsnį“ arba aktingumo koeficijentą α (žiūr. šio straipsnio pradžią).

Stipraus elektrolito, sakysime NaCl, elektrolitinė disocijacija išreiškiama lygtimi: $NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$. Pažymėsime $Na^{\cdot}$ aktingumą ženklu a_+, Cl' aktingumą a_- ir nedisocijuotos NaCl molekulės dalies aktingumą ženklu a_2. Tad sulig veikiančiųjų masių dėsniu mes turime: $\frac{a_+ \cdot a_-}{a_2} = K$ (K yra NaCl ionizacijos konstanta).

Šito straipsnio pradžioje mes jau matėme, kad prie begalinio praskiedimo a_+ = molinė $Na^{\cdot}$ koncentracija ir a_- = molinė Cl' koncentracija ir kad abudu šitie dydžiai tokiomis sąlygomis yra lygūs m = molinė NaCl koncentracija. Bet, turėdami reikalo su stipresniais NaCl tirpalais, mes negalime laidumo matavimais nustatyti nedisocijuoto NaCl koncentracijos ir todėl mes išeiname iš vadinamos normalinės NaCl būklės, prileisdami, kad tokiai būklei NaCl K = 1. Tokiomis sąlygomis, taikydami veikiančiųjų masių dėsnį ionizacijos reakcijai, mes turime: $a_2 = a_+ \cdot a_-$.

Begaliniam praskiedimui, kaip jau mes matėme, galioja santykis $a_+ = a_- = a_2^{1/2}$, nes prie begalinio praskiedimo ionų aktingumai darosi lygūs. Tačiau ir bet kurioms koncentracijoms mes galime parašyti $a_\pm = (a_+ \cdot a_-)^{1/2} = a_2^{1/2}$. Čia $a_\pm$ yra vadinamas geometrinis vidutinis ionų aktingumas.

Šito straipsnio pradžioje aktingumo koeficijentas α apibrėžtas kaipo santykis tarp aktingumo ir molinės koncentracijos (vadinasi, aktingumas yra lygus sandaugai iš molinės koncentracijos ir aktingumo koeficijento). Taigi $\alpha = \frac{a_\pm}{m}$.

Kaip jau anksčiau paminėta, šitas dydis dažnai vadinasi termodinaminiu disocijacijos laipsniu, bet toksai pavadinimas netikslus, nes termodinamika nieko negali pasakyti apie molekulinę medžiagos struktūrą. Nustatydami dydį: $\alpha = \frac{a_\pm}{m}$, mes galime m laikyti moline ionų koncentracija, bet tiksliau ir praktiškiau, einant Brönsted'o pasiūlymu, laikyti m brutto moline koncentracija (kitaip sakant m bus faktinė medžiagos

koncentracija, skaitant medžiagą moliais 1000 gr. vandens). Tad mes turėsime: $\alpha = \frac{a_{\pm}}{m}$ = „stechiometrinis aktingumo koeficijentas“. Toliau mes taip ir išreikšime aktingumo koeficijentus.

Daugvalenčiams elektrolitams šitas santykis kiek painesnis. Pavyzdžiui, jeigu medžiaga x elektrolitiniai disocijuota taip: $x \rightleftarrows \nu_1 x^{n_1}\oplus + \nu_2 x^{n_2}\ominus$, tai veikiančiųjų masių dėsnis atrodo taip: $a_+^{\nu_1} \cdot a_-^{\nu_2} = a_2$ (priimant ionizacijos konstantą $K = 1$). Priimsime $\nu_1 + \nu_2 = \nu$. Tad mes galime parašyti: $a_{\pm}^{\nu_1+\nu_2} = a_{\pm}^{\nu} = a_2$ arba $a_{\pm} = (a_2)^{1/\nu}$. Čia $a_{\pm}$ vėl reiškia geometriškai vidutinį ionų aktingumą. Bet dabar mes negalime aktingumo koeficijentą α išreikšti taip: $\alpha = \frac{a_{\pm}}{m}$, jeigu prie begalinio praskiedimo $\alpha = 1$.

Kaipo pavyzdį paimsime $BaCl_2$ ionizaciją:

$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba'' + 2Cl'.$$

Prie didelių praskiedimų, vadinasi, kada m yra labai mažas dydis, mes turime: $a^+ = m$ arba $a^- = 2m$ ir todėl, taikydami $BaCl_2$ ionizacijai veikiančiųjų masių dėsnį, mes gauname:

$$a_+ \cdot a_-^2 = (a_{\pm})^3 = a_2 = m\,(2\,m)^2.$$

Taigi geometriškai vidutinis $BaCl_2$ ionų aktingumas prie begalinio praskiedimo čia bus:

$$a_{\pm} = \left[m\,(2\,m)^2\right]^{1/3} = 2^{2/3}\,m$$

ir todėl stechiometrinis $BaCl_2$ aktingumo koeficijentas bus: $\alpha = \frac{a_{\pm}}{2^{2/3}\,m}$. Išreikšdami tokiu būdu viendvivalenčiai druskai aktingumo koeficijentą prie begalinio tos druskos tirpalo praskiedimo, mes iš tikrųjų turėsime: $\alpha = 1$.

Didesniam šitų santykių aiškumui paimsime dar kiek painesnį pavyzdį, sakysime ionizaciją lantano sulfato

$$La_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2La''' + 3SO''_4.$$

Kada molinė šitos druskos koncentracija yra labai maža, tai, taikydami tos druskos ionizacijai veikiančiųjų masių dėsnį, mes turėsime:

$$a_+^2 \cdot a_-^3 = a_{\pm}^5 = (2\,m)^2 \cdot (3\,m)^3 = 2^2 \cdot 3^3\,m^5.$$

Iš čia gaunama geometriškai vidutinis šitos druskos ionų aktingumas $a_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} \cdot m$ ir jos aktingumo koeficijentas

$$\alpha = \frac{a_{\pm}}{(2^2 \cdot 3^3)^{1/5} \cdot m}.$$

Ir čia prie begalinio tirpalo praskiedimo $\alpha = 1$.

Taigi aplamai, jeigu druska elektrolitiniai disocijuodama duoda ν_1 kationų ir ν_2 anionų taip, kad $\nu_1 + \nu_2 = \nu$, tai tos druskos aktingumo koeficijentas išreiškiamas taip:

$$\alpha = \frac{a_{\pm}}{m\,(\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu}}.$$

Nesunku suvokti, kad jeigu molinė tokios druskos koncentracija yra m, tai geometriškai vidutinė ionų molinė tokios druskos koncentracija bus:

$$m_{\pm} = m\,(\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu}.$$

ir aktingumo koeficijentas, išreikštas molinės ionų koncentracijos atžvilgiu, bus:

$$\alpha = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = (\alpha_+^{\nu_1} \cdot \alpha_-^{\nu_2})^{1/\nu}.$$

Grįždami dabar prie (9) lygties:

$$d \ln a_2 = \frac{d\vartheta}{\lambda m} + 0{,}00057\,\frac{\vartheta d\vartheta}{m}$$

ir atmesdami tos lygties dešiniosios pusės antrąjį narį, kaipo labai mažą dydį, praskiestiems tirpalams mes gauname: $d \ln a_2 = \frac{d\vartheta}{\lambda m}$ (1). Išeidami iš šitos lygties mes ir nustatysime termodinaminius santykius tirpinio aktingumui ir stingimo temperatūros depresijai silpniems elektrolitų tirpalams. Jeigu molekulė, tirpdama vandeny, duoda ν ionų, tai geometriškai vidutinis aktingumas yra $a_2^{1/\nu}$ ir iš pirmos lygties mes gauname tokią lygtį:

$$d \ln a_2^{1/\nu} = \frac{1}{\nu} d \ln a_2 = d \ln a_{\pm} = \frac{d\vartheta}{\nu\lambda m} (2).$$

(Jeigu elektrolito molinė koncentracija m ir disocijuodamas tasai elektrolitas duoda ν ionų, tai susidaro νm individuumų, o konstanta λ atatinka vienam individuumui. Taigi visų individuumų efektas yra $\nu\lambda m$).

Neelektrolitų tirpalams mes panaudojome funkciją: $j = 1 - \frac{\vartheta}{\lambda m}$. Taigi aišku, kad elektrolitų tirpalams šita funkcija bus: $j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu\lambda m}$. Kaip elektrolitams, taip ir neelektrolitams prie begalinio praskiedimo $j = 0$.

Atsižvelgiant į viršuj duotą aktingumo koeficijento definiciją ir į funkciją j, mes iš lygties (2) gauname tokią lygtį:

$$d \ln \frac{a_{\pm}}{m} = d \ln \alpha = - dj - jd \ln m \quad (3).^{1})$$

Šitą lygtį mes galime visuomet grafiškai integruoti, jeigu mes žinome j kaipo funkciją molinės koncentracijos m. Bet praskiestiems tirpalams žemiau koncentracijos 0,001 N Lewis ir Linhartas nustatė labai paprastą santykį dydžiams j ir m, būtent: $j = \beta m^{\delta}$ (4). Šita lygtis praskiestiems tirpalams žymiai suprastina integracijos darbą. Logaritmuodami lygtį (4), mes gausime: $\lg j = \lg \beta + \delta \lg m$ (5). Šita lygtis rodo, kaip surasti konstantas β ir δ. Atidėdami $\lg j$ ordinatėmis, o $\lg m$ abscisėmis, mes gausime tiesią liniją, kuri atkerta $\lg \beta$ ant $\lg j$ ašies, ir kurios šlaitas yra δ.

Grįždami prie (3) lygties: $d \ln \frac{a_{\pm}}{m} = d \ln \alpha = - dj - jd \ln m$ ir pakeisdami joje dj ir j iš lygties (4), mes gausime:

$$d \ln \alpha = - \beta d (m^{\delta}) - \beta m^{\delta - 1} \cdot dm \quad (6).$$

Integruodami šitą paskutinę lygtį, mes turėsime:

$$\ln \alpha = - \beta m^{\delta} - \frac{\beta}{\delta} m^{\delta} \quad (7).$$

Atlikdami reikalingus sutrumpinimus ir pereidami prie decimalinių logaritmų, mes galiausiai gausime tokią lygtį:

---

[1]) Iš lygties (2) $d \ln a_{\pm} = \frac{d\vartheta}{\nu\lambda m}$, atimdami iš jos kairiosios ir dešiniosios pusių $d \ln m$ mes gauname:

$$d \ln \frac{a_{\pm}}{m} = d \ln \alpha = \frac{d\vartheta}{\nu\lambda m} - d \ln m = \frac{d\vartheta}{\nu\lambda m} - \frac{dm}{m}.$$

Iš $j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu\lambda m}$ mes turime $\frac{\vartheta}{\nu\lambda m} = 1 - j$. Diferencijuodami šitą paskutinę lygtį mes gauname: $\frac{d\vartheta}{\nu\lambda m} - \frac{\vartheta dm}{\nu\lambda m^2} = - dj$ arba $\frac{d\vartheta}{\nu\lambda m} = - dj + \frac{\vartheta dm}{\nu\lambda m^2} = - dj + \frac{\vartheta}{\nu\lambda m} \cdot \frac{dm}{m}$.

Taigi $d \ln \alpha = - dj + \frac{\vartheta dm}{\nu\lambda m^2} - \frac{dm}{m} = - dj + \frac{dm}{m}\left(\frac{\vartheta}{\nu\lambda m} - 1\right) = - dj + \frac{dm}{m}(1 - j - 1) = - dj - \frac{dm}{m} j = - dj - jd \ln m$ (5).

$$\lg \alpha = -\frac{\beta\,(\delta+1)\,m^{\delta}}{2{,}303\,\delta} \quad (8).$$

Pasiremdami šita paskutine lygtimi Lewis ir Linhartas nustatė aktingumo koeficijentus α įvairiems stipriems elektrolitams prie praskiedimo nuo 0,0001 iki 0,01 ir parodė, kad šitie aktingumo koeficijentai žymiai skiriasi nuo disocijacijos laipsnių, apskaitytų iš laidumo matavimų $\left(\gamma = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)$. Ši lentelė rodo šitų dviejų dydžių skirtumą kai kuriems elektrolitams prie praskiedimo 0,01 N.

	KCl	NaCl	KNO_3	K_2SO_4	$BaCl_2$	$CdSO_4$	$CuSO_4$	$La(NO_3)_3$
α	0,922	0,922	0,916	0,687	0,716	0,404	0,404	0,571
$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \gamma$	0,941	0,936	0,935	0,832	0,850	0,53	0,55	0,75

Iš šitos lentelės matyti, kad net praskiedimams 0,001 negalima šitų dviejų dydžių laikyti lygiais, išskyrus gal tik vienvalenčius elektrolitus. Šaipjau Lewiso ir Linharto aktingumo koeficijentai, apskaityti termodinaminiai iš stingimo temperatūros depresijos, gangreit sutampa su aktingumo koeficijentais, apskaitytais iš koncentracijos celių elektrovaromosios jėgos ir parodytais lentelėje šio straipsnio pradžioje.

Lewis ir Linhartas savo eksperimentais įrodė, kad jų lygtyje $j = \beta m^{\delta}$ vienvalenčiams elektrolitams $\delta = \frac{1}{2}$, taip kad tokiems elektrolitams galima naudotis lygtimi: $j = \beta m^{1/2}$. Paminėsime čia, kad šitas santykis teoriniai išvestas kaipo ribos santykis Debye ir Hückel'io be galo dideliems stipriųjų elektrolitų praskiedimams.

Atsižvelgdami į tai iš lygties (7), mes gausime:

$$\ln \alpha = -\beta m^{1/2} - \frac{\beta}{1/2} m^{1/2} = -\beta m^{1/2} - 2\beta m^{1/2} =$$
$$= -3\beta m^{1/2} = -3j \quad (9).$$

Paskutinę lygtį mes galime išvystyti į eilę:

$$\alpha = 1 - 3\beta m^{1/2} + \tfrac{1}{2}(3 m^{1/2})^2 + \ldots$$

arba, atmetę paskutinius eilės narius, kaipo labai mažus dydžius, gauname: $\alpha = 1 - 3\beta m^{\frac{1}{2}} = 1 - 3j$ (10). Tokiu būdu mes turime labai paprastą metodą praskiestų tirpalų aktingumo koeficijentams apskaityti iš tų tirpalų stingimo temperatūros matavimų.

Įdomu palyginti šitą aktingumo koeficijentą su disocijacijos laipsniu γ, išreikštu van't Hoffo koeficijento i pagalba: $i = 1 + \gamma\ (k-1)$. Čia k reiškia ionų skaičių, kuris susidaro druskai disocijuojant. Taigi binariniam elektrolitui šita lygtis atrodo taip: $i = 1 + \gamma$, iš kur eina $\gamma = i - 1$. Bet, einant čia išdėstyta termodinamine teorija, van't Hoffo koeficijentas $i = \frac{2\vartheta}{\nu\lambda m}$. Taigi $\gamma = \frac{2\vartheta}{\nu\lambda m} - 1$. Bet $j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu\lambda m}$ arba $\frac{2\vartheta}{\nu\lambda m} = 2(1-j)$.

Todėl $\gamma = 2(1-j) - 1 = 1 - 2j$, o termodinaminis aktingumo koeficijentas $\alpha = 1 - 3j$. Vadinasi, bet kuriam silpnam tirpalui disocijacijos laipsnis, apskaitytas iš van't Hoffo lygties, skiriasi nuo vieneto $\frac{2}{3}$ to dydžio, kuriuo skiriasi nuo vieneto termodinamiškai apskaitytas aktingumo koeficijentas α. Pavyzdžiui, 0,001N kalio jodato tirpalui $j = 0{,}0132$. Todėl aktingumo koeficijentas tam tirpalui bus: $\alpha = 1 - 3 \cdot 0{,}0132 = 0{,}960$, o disocijacijos laipsnis $\gamma = 1 - 2 \cdot 0{,}0132 = 0{,}974$.

Iš lygties (10) seka, kad prie didelių praskiedimų α yra linijinė funkcija m. Vadinasi, atidėdami tokiems silpniems tirpalams aktingumo koefecijentus ordinatėmis, o $\sqrt{m}$ abscisėmis, mes gausime tiesią liniją, kuri perkirs ordinatę atokume 1 nuo koordinatų pradžios.

Stipresniems elektrolitų tirpalams visų pirma nebegalioja santykis $j = \beta m^{\delta}$. Be to, tokiems stipresniems tirpalams (9) lygtyje $d \ln a_2 = \frac{d\vartheta}{\lambda m} + 0{,}00057\ \frac{\vartheta d\vartheta}{m}$, mes nebegalime atmesti tos lygties dešiniosios pusės antrąjį narį. Galiausiai mes nebegalime ignoruoti tirpalo praskiedimo šilimos.

Mes visų pirma nustatysime santykius stipresniems elektrolitų tirpalams, ignoruodami praskiedimo šilimą. Atimdami nuo lygties (9) kairiosios ir dešiniosios pusių $d \ln m$ ir atsimindami, kad elektrolitams $j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu\lambda m}$, mes gausime tokią lygtį:

$$d \ln \frac{a_2}{m} = d \ln \alpha = -j\, d \ln m - dj + \frac{0{,}00057}{\nu} \cdot \frac{\vartheta}{m}\, d\vartheta \quad (1).$$

Integruojame šitą lygtį, atsimindami, kad prie $m = 0$ ir $j = 0$ ir $\lg \alpha = 0$, pereiname prie decimalių logaritmų ir gauname aktingumo koeficijentui tokią lygtį:

$$\lg \alpha = -\int_0^m j\, d \lg m - \frac{j}{2{,}303} + \frac{0{,}00025}{\nu}\int_0^m \frac{\vartheta}{m}\, d\vartheta \quad (2).$$

Pradėdami praskiedimu $m = 0{,}01$, mes galime atlikti integraciją grafiškai ir tokiu būdu surasti abudu antrosios lygties integralus kaipo plotus, apibrėžtus tam tikra kreivės dalimi (pirmajam integralui surasti mes atidedame abscisėmis $\lg m$ ir ordinatėmis j, o antrajam integralui surasti mes atidedame abscisėmis ϑ, o ordinatėmis $\frac{\vartheta}{m}$). Bet pirmąjį integralą mes turime apskaityti ribose $m = 0$ ir $m = m$, o grafiškai jį tesurasime tik ribose $m = 0{,}01$ ir $m = m$. Todėl prie grafiškai surasto skaičiaus reikia dar pridėti dydis, kuris gaunamas integruojant nuo $m = 0$ ligi $m = 0{,}01$. Tokiems praskiedimams galioja Lewis'o ir Linhart'o nustatytas santykis:

$$j = \beta\, m^{\delta} \text{ ir todėl } -\int_0^{0{,}01} j\, d \lg m = -\frac{\beta}{2{,}303\,\delta}(0{,}01)^{\delta}.$$

Vadinasi, šitą integralo dalį mes galime apskaityti.

Dabar užsiimsime pataisa dėl praskiedimo šilimos. Šitai pataisai padaryti reikia žinoti tirpintuvo ir tirpinio parcialinius molinius šilimos talpumus ir parcialines molines praskiedimo šilimas. Tarp tirpintuvo parcialinės šilimos $\bar{L}_1$ ir jo aktingumo a_1 veikia santykiai: $\frac{d \ln a_1}{dT} = -\frac{\bar{L}_1}{RT^2}$ (van't Hoffo izochoros lygtis). Taigi šita lygtis sako, kad a_1 (tirpintuvo aktingumas) yra temperatūros funkcija, kada $\bar{L}_1$ nebegalima prilyginti nuliui. Integruodami šitą lygtį tarp dviejų temperatūrų T_1 ir T_2, mes gausime:

$$\lg a_1'' - \lg a_1' = x = -\frac{1}{2{,}303\,R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{L}_1}{T^2}\, dT \quad (3).$$

Priimsime $T_1 = 273 - \vartheta$ ir $T_2 = 298°$. Be to, atsiminsime, kad einant Kirchhofo dėsniu (žiūr. „Termodinamika", 1 §, 22—23 pusl.)

$$\bar{L}_1 = \bar{L}_{1(T_2)} + (\bar{C}_{p_1} - \bar{C}_{p_1}^{\circ})(T - T_2) \quad (4).$$

Čia $\bar{L}_1$ liečia parcialinius molinius tirpintuvo šilimos efektus, o $\bar{C}_p$ liečia parcalinius molinius tirpintuvo šilimos talpumus

temperatūra T_2 ir pradžios temperatūra T. Atsižvelgdami į tai ir integruodami, mes gausime:

$$\lg a_1'' - \lg a^1_1 = x = -\bar{L}_{1(T_2)}\frac{T_2-T_1}{2{,}303\,RT_2T_1} + \left(\bar{C}_{p_1}-\bar{C}^o_{p_1}\right)\cdot$$

$$\cdot\left(T_2\frac{T_2-T_1}{2{,}303\,T_2T_1} - \frac{1}{R}\lg\frac{T_2}{T_1}\right) (5).$$

Suprastinimui priimsime

$$y = \frac{T_2-T_1}{2{,}303\,RT_2T_1} \text{ ir } z = T_2y - \frac{1}{R}\lg\frac{T_2}{T_1}$$

Tad (5) lygtis virsta tokia lygtimi:

$$x = -\bar{L}_{1(298)}\,y + (\bar{C}_{p_1}-\bar{C}^o_{p_1})\,Z\ (6).$$

Atsižvelgdami į anksčiau duotą (4) lygtį tarp tirpinio aktingumo a_2 ir tirpintuvo aktingumo a_1, mes turime tokius santykius $d\ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2}\,d\ln a_1$ arba atsižvelgdami į tai, kad čia $N_1 = 55{,}51$ ir $N_2 = m$, gausime tokią lygtį:

$d\ln a_2 = -\frac{55{,}51}{m}\,d\ln a_1''$. Bet $\ln a_1'' - \ln a_1^1 = x$. Todėl $d\ln a_1'' =$

$$= d\ln a_1^1 + dx \text{ ir } d\ln a_2 = -\frac{55{,}51}{m}\,d\ln a_1^1 - \frac{55{,}51}{m}\,dx\ (7).$$

Čionai a^1_1 reiškia tirpintuvo (vandens) aktingumą prie tirpalo stingimo temperatūros, o a''_1 reiškia vandens aktingumą duota temperatūra, sakysime 25°C. Taigi lygtis (7) nustato santykius tarp ištirpintos medžiagos aktingumo a_2 ir vandens aktingumo a. Einant lygtimi (4) (žiūr. anksčiau)

$$-\frac{55{,}51}{m}\,d\ln a^1_1 = d\ln a^1_2.$$

Atsižvelgdami į tai, mes iš lygties (7) gausime tokią lygtį:

$$d\ln a_2 = d\ln a_2^1 - \frac{55{,}51}{\nu m}\,dx\ (8).$$

Čia νm figuruoja vietoj m todėl, kad mes turime elektrolitą koncentracijos m, kuris disocijuodamas duoda ν jonų. Atimdami iš kairiosios ir dešiniosios pusių (8) lygtis $d\ln m$, mes gausime

$$d\ln\frac{a_2}{m} = d\ln\frac{a_2^1}{m} - \frac{55{,}51}{\nu m}\,dx\ (9)$$

arba aplamai

$$d\ln\frac{a}{m} = d\ln\frac{a^1}{m} - \frac{55{,}51}{\nu m}\,dx\ (9).$$

Bet $\frac{a}{m} = \alpha$ ir $\frac{a^1}{m} = \alpha^1$. Taigi $d \ln \alpha = d \ln \alpha^1 - \frac{55{,}51}{\nu m} dx$ (10).

Integruota šita lygtis atrodo taip:

$$\ln \alpha = \ln \alpha^1 - \frac{55{,}51}{\nu} \int_0^m \frac{dx}{m} \quad (11).$$

Čionai α^1 reiškia ištirpintos medžiagos aktingumo koeficijentą, nepaisant $\bar{L}_1$ ir $\bar{C}_{p_1}$ (vadinasi, nepaisant parcialinės molinės šilimos ir parcialinio molinio šilimos talpumo, t. y. nepaisant praskiedimo šilimos), o α reiškia ištirpintos medžiagos aktingumo koeficijentą duota temperatūra, atsižvelgiant į praskiedimo šilimą.

Paskutinės lygties integralą mes surandame grafikos metodu, atidėdami $x = -\bar{L}_{1(298)} y + (\bar{C}_p - \bar{C}^0_{p_1}) Z$ abscisėmis ir $\frac{1}{m}$ ordinatėmis. Plotas kreivės apačioje ligi tam tikro kreivės taško ir bus ieškomas integralas. Apskaitymui x reikia žinoti parcialines molines šilimas $\bar{L}_1$ ir $\bar{C}_{p_1}$ ir dydžius y ir z. Dideliam elektrolitų skaičiui visus šituos dydžius galima rasti lentelėse, kurios pridedamos prie platesnių termodinamikos kursų. Šiaipjau tuos dydžius reikia arba apskaityti remiantis Landolto lentelėmis arba, nėsant davinių Landolto lentelėse, nustatyti $\bar{L}_1$ ir $\bar{C}_{p_1}$ tiesioginiais bandymais.

Norėdami parodyti, kiek sutampa tos pačios medžiagos aktingumo koeficijentai, surasti įvairiais metodais, mes čia užsiimsime H_2SO_4 aktingumo koeficijentais, nes toji medžiaga yra labai svarbi daugybei reikšmingų technikai chemiškų reakcijų. Anksčiau jau parodyta, kaip iš vandens garų spaudimo galima apskaityti ištirpintos vandeny medžiagos aktingumą. Vadinasi, matuodami garų spaudimą virš įvairios sudėties sieros rūkšties tirpalų, mes galime surasti sieros rūkšties aktingumą, arba nustatyti dydį, proporcingą sieros rūkšties aktingumo koeficijentui.

Remdamiesi paskutine (11) lygtimi, mes galime surasti H_2SO_4 aktingumo koeficijentą α, atsižvelgdami į praskiedimo šilimą, jeigu mes žinosime sieros rūkšties aktingumo koeficijentą α^1 iš sieros rūkšites tirpalų stingimo temperatūros depresijos be pataisos dėl praskiedimo šilimos. Šitą dydį α^1 mes surasime remdamiesi žinoma jau mums lygtimi:

$$\lg \alpha^1 = -\int_0^m j\,d\lg m - \frac{j}{2{,}303} + \frac{0{,}00025}{\nu}\int_0^m \frac{\vartheta}{m}\,d\vartheta.$$

Galiausiai mes galime nustatyti H_2SO_4 aktingumo koeficijentą elektrometriniu metodu, matuodami elektrovaromąją jėgą celės $H_2|H_2SO_4|Hg_2SO_4|Hg$. Tokie matavimai yra atlikti Lewis'o, Randall'io ir Cushman'o. Šitos celės elektrovaromoji jėga $E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln a_2$ (1) (žiūr. „Termodinamika" 8 §, 178—183 pusl.). Čionai a_2 reiškia H_2SO_4 aktingumą.

Iš H_2SO_4 ionizacijos lygties $H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO''_4$ mes turime geometriškai vidutiniam ionų aktingumui (žiūr. anksčiau) $a_{\pm} = a_2^{1/3}$ ir aktingumo koeficijentui

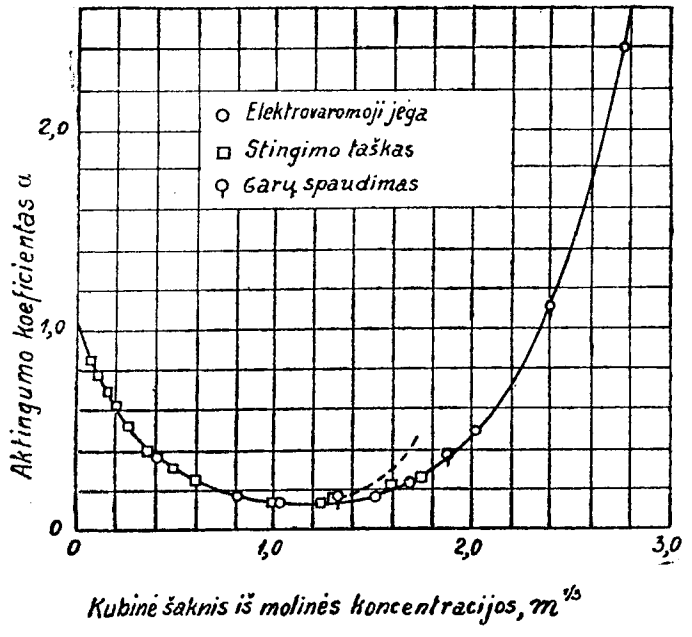
$$\alpha = m\frac{a_{\pm}}{(\nu_1^{\nu_1}\cdot\nu_2^{\nu_2})^{1/\nu}}$$

(žiūr. anksčiau) arba sieros rūkščiai $\alpha = \frac{a_2^{1/3}}{m(2^2\cdot 1)^{1/3}}$, iš kur išeina: $\frac{a_2}{m^3\cdot 4} = \alpha^3$ arba $a_2 = \alpha^3 . m^3 . 4\,(1/3)^3$.

Pakeičiame lygtyje (1) aktingumą a_2 šituo reiškiniu ir gauname: $E = E_0 - \frac{3RT}{2F} \ln (\alpha . m . 4^{1/3})$ arba sutraukiant konstantas E_0 ir $4^{1/3}$ gauname: $E = -\frac{3RT}{2F} \ln (k^1 . \alpha . m)$ (2).

Taigi iš viršuj nurodytos celės elektrovaromosios jėgos E galima apskaityti dydžiai $k'\alpha$, proporcingi sieros rūkšties aktingumo koeficijentams. Prie begalinio praskiedimo $k'\alpha = \alpha$. Bet kadangi prie labai didelių sieros rūkšties praskiedimų viršuj nurodytos celės elektrovaromosios jėgos matavimai labai netikslūs, tai čia ekstrapoliacijos keliu negalima surasti proporcingumo koeficijento k'. Bet remdamiesi α, nustatytu stingimo temperatūros depresijos matavimais, ir sulyginus šitą α su $k'\alpha$, mes galime surasti proporcingumo koeficijentą k'. Viršuj nurodytai celei tasai proporcingumo koeficijentas $k' = 1{,}578 . 10^{-7}$. Matuodami sieros rūkšties tirpalų garų spaudimus, mes irgi surandame dydį, proporcingą aktingumo koeficijentui ir sulyginę tam tikros koncentracijos aktingumo koeficijentą, surastą depresijos metodu, apskaitome vėl proporcingumo koeficijentą. Tokiu būdu visais trimis

metodais mes nustatome H_2SO_4 aktingumo koeficijentus α įvairios sudėties tirpalams. Nenorėdami apsunkinti šitą straipsnį daugybe lentelių, mes palyginsime H_2SO_4 aktingumo koeficijentus, nustatytus trimis įvairiais metodais, grafikos būdu, kurį atvaizduoja 19 pieš. Čia abscisėmis atidėti dydžiai $m^{1/3}$, o ordinatėmis aktingumo koeficijentai α, mažučiais ratukais (o) parodyti aktingumo koeficijentai iš elektrovaromosios jėgos matavimų, mažučiais ketvirtainiais (□) parodyti aktingumo koeficijentai iš stingimo temperatūros matavimų ir, galiau-



19 pieš.

siai, mažučiais ratukais su brūkšneliu apačioje (♀) parodyti aktingumo koefcijentai iš garų spaudimo matavimų. Taigi trimis skirtingais metodais nustatyti aktingumo koeficijentai sudera pakankamai ir todėl įrodo šitų trijų metodų tikslingumą, nustatant aktingumo koeficijentus. Reikia pasakyti, kad kitais atvejais, sakysime, turint reikalo su binariniais elektrolitais, įvairiais metodais apskaityti aktingumo koeficijentai sudera dar geriau. Norint parodyti, kokios reikšmės turi pra-

skiedimo šilimos ignoravimas, tame pačiame 19 pieš. yra kreivė, nupiešta bruoželiais. Ta kreivė rodo, kaip keičiasi H_2SO_4 tirpalo aktingumo koeficijentas su koncentracija, jeigu nesiskaitysime su praskiedimo šilima. Šita kreivė griežtai skiriasi nuo kreivės, nupieštos tiršta linija.

Remdamiesi 19 pieš. kreive, mes galime apskaityti H_2SO_4 aktingumo koeficijentus įvairioms koncentracijoms iki $m = 20$. Tokių apskaitymų vaisius duoda ši lentelė (tai yra ir santrauka aktingumo koeficijentų, nustatytų trimis skirtingais metodais).

Sieros rūkšties aktingumo koeficijentai temperatūra 25°C.

m	α	m	α
0,01	0,617	2	0,147
0,02	0,519	3	0,166
0,05	0,397	4	0,203
0,1	0,313	5	0,242
0,2	0,244	10	0,660
0,5	0,178	15	1,26
1	0,150	20	2,22

Ir čia atsikartoja tas pats vaizdas, kurį mes jau matėme anksčiau, būtent: H_2SO_4 aktingumo koeficijentas, didėjant koncentracijai, iš pradžios puola iki $m = 2$, bet nuo čia vėl auga ir darosi didesnis už vienetą tarp $m = 10$ ir $m = 15$.

Mes jau matėme, kad vienu ar kitu metodu mes dažnai galime nustatyti dydį $k\alpha$, proporcingą aktingumo koeficijentui. Bet nėsant davinių labai dideliems praskiedimams, mes neturime galimybės ekstrapoliacijos keliu surasti k. Tokiais atvejais galima palyginti bandomojo elektrolito davinius su kito elektrolito daviniais, kuris yra ištirtas ir iki labai didelių praskiedimų. Pavyzdžiui, mes turime labai tikslius davinius NaCl aktingumui iki labai didelių praskiedimų ir todėl palygindami KCl aktingumą su NaCl aktingumu, mes galime ir dėl KCl priimti tą patį proporcingumo koeficijentą k, kuris nustatomas dėl NaCl ekstrapoliacijos keliu.

Galiausiai trumpai paminėsime čia dar, kad tokiais atvejais, kada elektrolitas, kaip, pav. HCl arba HNO_3 pasižymi dideliu garų spaudimu, galima surasti to elektrolito aktingumas iš jo parcialinio garų spaudimo virš tirpalo, kaip jau šitame

straipsny parodyta anksčiau. Taip pat galima surasti elektrolito aktingumas iš jo pasidalinimo koeficijento tarp dviejų tirpintuvų ir iš jo tirpingumo.

Užsiimsime dabar elektrolitų mišiniais arba tokiais tirpalais, kuriuose tuo pačiu laiku yra keli elektrolitai. Tokie tirpalai turi didelės reikšmės ir teorijai ir praktikai. Apie aktingumą atskirų tokių tirpalų komponentų mes gauname supratimą dažniausiai iš vienos druskos tirpingumo, esant tirpale ir kitai druskai. Be to, mes galime sudaryti galvanines celes su elektrolitų mišiniais ir matuodami elektrovaromąją jėgą sekti, kaip keičiasi to elektrolito aktingumas, esant tirpale ir kitiems elektrolitams. Dėl silpnų tirpalų mes tokiu būdu prieiname prie įdomių apibendrinimų, o stipresnių tirpalų srityje kiekvienu atsitikimu mums tenka nustatyti aktingumas eksperimentu.

Visų pirma duosime čionai elektrolito aktingumo koeficijento apibrėžimą, kada tas elektrolitas randasi mišinyje. Tegu m_+ bus molinė (stechiometriška) kationo koncentracija. Tad kationo aktingumo koeficijentas $\alpha_+ = \frac{a_+}{m_+}$ ir aniono aktingumo koeficijentas $\alpha_- = \frac{a_-}{m_-}$. Jeigu iš vienos elektrolito molekulės susidaro ν_1 kationų ir ν_2 anionų taip, kad $\nu_1 + \nu_2 = \nu$, tai geometriškai vidutinis ionų aktingumo koeficijentas arba, trumpai sakant, elektrolito aktingumo koeficijentas yra

$$\alpha = (\alpha_+^{\nu_1} \cdot \alpha_-^{\nu_2})^{1/\nu} = \frac{a_\pm}{m_\pm}.$$

Pridursime, kad čia $m_\pm$ kalbame apie brutto arba analitines molines koncentracijas, neatsižvelgdami į elektrolitinį disocijacijos laipsnį. Pavyzdžiui, jeigu mes turime 0,1 M KCl ir 0,1 M $BaCl_2$, tai $m_+ = 0{,}1 = [K^+] = [Ba^{++}]$, bet $m_- = 0{,}3 = [Cl^-]$ tokiam tirpalui, kuriame mes tuo pačiu laiku turime KCl ir $BaCl_2$. Todėl tokiame mišinyje KCl vidutinė molinė koncentracija $m_\pm = (0{,}1 \cdot 0{,}3)^{1/2}$, o $BaCl_2$ vidutinė molinė koncentracija $m_\pm = [0{,}1\,(0{,}3)^2]^{1/3}$.

Galiausiai susipažinsime čia dar ir su N. G. Lewis'o įvesta sąvoka „tirpalo ionų stiprumas", nes šitas dydis labai suprastina santykius elektrolito mišiniuose. „Ionų stiprumą" bet

kuriam tirpalui Lewis nustato taip: brutto arba analitinė kiekvieno tirpale esančio iono koncentraciją Lewis daugina į to iono valentingumą kvadrate, sumuoja visus tuos dydžius ir ima tos sumos pusę. Šitą sumą reikia dalinti į du todėl, kad sumuojama teigiami ir neigiami ionų įlydžiai, o tos dvi sumos neutraliame tirpale yra lygios.

Grįždami dabar prie mišinio 0,1 M KCl + 0,1 M $BaCl_2$ ir nustatydami tam mišiniui ionų stiprumą pagal Lewis'ą, mes gausime: μ (taip visuomet žymimas ionų stiprumas) =

$$= \frac{0{,}1+0{,}3+(0{,}1)\,4}{2} = 0{,}4.$$

Aišku, kad šitas dydis skiriasi nuo anksčiau apskaitytos molinės koncentracijos $m_{\pm}$. Aiškumo dėliai apskaitysime dar ionų stiprumą tokiam tirpalui:

$$0{,}01\ M\ KCl + 0{,}01\ MgSO_4 + 0{,}01\ BaCl_2.$$

Čionai mes turėsime

$$\mu = \frac{0{,}01+0{,}03+0{,}01\cdot 2^2+0{,}01\cdot 2^2+0{,}01\cdot 2^2}{2} = 0{,}08.$$

Čia pirmieji skaitiklio du skaičiai dauginami 1^2, nes $K^{\cdot}$ ir Cl' ionai vienvalenčiai, o kiti visi ionai šitame mišinyje dvivalenčiai ir todėl jų brutto koncentracijos dauginamos 2^2.

Dėl elektrolitų aktingumo mišiniuose visų pirma kyla klausimas, ar aktingumo koeficijentas tokiomis sąlygomis pareina nuo visos mišinio koncentracijos, kaip tai nustatyta dėl elektrolitinio disocijacijos laipsnio $\gamma = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, ar tasai aktingumo koeficijentas yra kitokia koncentracijos funkcija. Šitam klausimui išspręsti Lewis, Sargent, Loomis, Acree, Harned ir Ming Chow atliko visą eilę elektrovaromosios jėgos matavimų, vartodami kaipo skystimus įvairius elektrolitų mišinius ir tokiu būdu nustatė aktingumo koeficijentus įvairiems elektrolitams mišiniuose. Iš tų darbų mes čia paimsime tik tuos, kurie liečia HCl, KCl, NaCl ir LiCl mišinius. Sudarydami galvanines celes tipo $H_2 \mid \begin{matrix} HCl\,.\,KCl \\ 0{,}1\ M \end{matrix} \mid \begin{matrix} KCl \\ HgCl \end{matrix} \mid Hg$, keisdami HCl . KCl mišinio sudėtį (arba kito kokio mišinio sudėtį) visuomet taip, kad HCl koncentracija pasiliktų 0,1 M, ir matuodami elektrovaromąją jėgą, mes iš formulės tai elektrovaro-

majai jėgai $E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln (a_+ . a_-) = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln a_\pm$ galime apskaityti geometriškai vidutinį HCl aktingumą $a_\pm$ arba geometriškai vidutinį ionų H^+ ir Cl' aktingumą. Duotoje formulėje E_0 reiškia kalomelio elekrtodo potencialą, $\frac{2RT}{F} \ln a_\pm$ yra vandenilio elektrodo potencialas užduotos koncentracijos HCl tirpale ir E yra išmatuota elektrovaromoji jėga viršuj nurodytos celės, sudarytos iš vandenilio elektrodo ir kalomelio elektrodo. Be to, a_+ reiškia vandenilio iono aktingumą elektrolitų mišinyje, o a_- Cl' iono aktingumą.

Tokių matavimų ir apskaitymų vaisius duoda ši lentelė:

HCl aktingumas mišiniuose (koncentr. HCl = 0,1 M).

Brutto koncentr. m	HCl (tyrus)	HCl ir LiCl	HCl ir NaCl	HCl ir KCl
01,	0,81	0,81	0,81	0,81
0,2	0,78	0,78	0,78	0,78
0,5	0,76	0,78	0,76	0,75
1,0	0,82	0,86	0,80	0,75
2,0	1,02	1,09	0,94	0,84
3,0	1,35	1,47	1,17	0,97
4,0	1,84	2,02	1,47	1,17

Pabrėšime, kad šitoje lentelėje koncentracija HCl visais atvejais pasilieka ta pati, būtent 0,1 M, tuo tarpu kai brutto koncentracija kinta nuo 0,1 iki 4. Iš lentelės visų pirma mes matome, kad HCl aktingumas iki brutto koncentracijos 0,5 M mišiniuose su NaCl yra tas pats kaip ir tyros HCl aktingumas tos pačios brutto koncentracijos, o mišiniuose su kitais chloridais mes konstatuojame tą patį faktą iki brutto koncentracijos 0,2 M. Taigi nurodytose čia koncentracijos ribose dėl aktingumo HCl galima padaryti išvadą, kad tos medžiagos aktingumas ir, vadinasi, aktingumo koeficijentas pareina tik nuo elektrolito mišinio brutto koncentracijos. Panašūs kitų medžiagų tyrinėjimai silpniems tirpalams leidžia padaryti tą pačią išvadą. Taigi bendrai bet kurio elektrolito aktingumo koeficijentas bet kuriame silpname daugelio elektrolitų to paties valentingumo tirpale pareina tik nuo brutto koncentracijos. Tai yra Lewis'o taisyklė. Šitos taisyklės nepripažista

Brönsted'as, nurodydamas į tai, kad Lewis'o padaryta išvada reikalauja, kad vandens aktingumas įvairioms silpnų tirpalų koncentracijoms pasiliktų tas pats, tuo tarpu kai iš tikrųjų vandens aktingumas nėra pastovus dydis silpnuose tirpaluose. Bet Lewis pabrėžia, kad jo taisyklė tvirtai galioja tik begaliniam praskiedimui, kada iš tikrųjų vandens aktingumas yra konstanta, o šiaipjau šita taisyklė turi tik apytikrės reikšmės, bet yra labai naudinga nagrinėjant elektrolitų aktingumą mišiniuose, nes to ar kito elektrolito apsilenkimas su šita taisykle duoda supratimą apie to elektrolito ypatumus, lygiai kaip tų ar kitų dujų apsilenkimas su tobulųjų dujų dėsniais padeda arčiau tų netobulųjų dujų prigimtį pažinti.

Ta pati lentelė rodo, kad to ar kito elektrolito aktingumas stipriuose tirpaluose negalima numatyti sulig ta ar kita paprasta taisykle. Čia belieka tik eiti eksperimento keliu. Pavyzdžiui, lentelė rodo, kad HCl aktingumas stipriuose tirpaluose (stpresniuose kaip 0,5 M) pareina nuo pridėto chlorido prigimties. Aplamai HCl aktingumo koeficijentas mažesnis tada, kai pridėto elektrolito aktingumas mažesnis. Bet ir šitą apibendrinimą reikia priimti su dideliu atsargumu, nes, kaip rodo lentelė, HCl aktingumo koeficijentas LiCl tirpaluose yra didesnis už NaCl arba KCl tirpaluose, tuo tarpu kai LiCl aktingumo koeficijentas yra mažesnis už tyros HCl aktingumo koeficijentą.

Dažniau elektrolito aktingumas mišiniuose nustatomas iš to elektrolito tirpingumo. Kada kieta druska duotąja temperatūra yra pusiausviroje su tos druskos tirpalu, tai tos druskos aktingumas tirpale yra aiškiai apibrėžtas. Tasai aktingumas nesikeis, jeigu mes keisime tirpalo prigimtį, pridėdami į tirpalą to ar kito elektrolito. Taigi akyvaizdoje druskos kietos fazės, tos druskos aktingumas $a_2 = \text{const.}$ ir $a_{\pm} = \text{const.}$

Kadangi aktingumo koeficijentas $\alpha = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$ (žiūr. anksčiau), tai išeina, kad tiriamos druskos aktingumo koeficijentas yra atvirkščiai proporcingas geometriškai vidutinei tos druskos ionų koncentracijai $m_{\pm}$. Šitas santykis nekinta turint tirpale vietos bet kokioms izoterminėms atmainoms. Remdamiesi šituo santykiu, mes galėsime nustatyti elektrolito aktingumo koefi-

cijentus mišiniuose ir kai kuriais atvejas tyrų druskų aktingumo koeficijentus.

Šitam metodui paaiškinti panagrinėsime TlCl tirpingumą, esant tirpale bet kuriai kitai vienvienvalenčiai druskai, su bendru ionu arba be. Ši lentelė, paimta iš Bray'o ir Winninghoff'o darbo (Journ. Amer. Chem. Soc., **33**, 1663, 1911), duoda TlCl tirpingumą, esant kitoms druskoms tirpale temperatūra 25°C.

Pridėta druskos ekvivalent. litre	KNO_3	KCl	HCl	$TlNO_3$	$BaCl_2$	Tl_2SO_4	K_2SO_4
0	0,01607	0,01607	0,01607	0,01607	0,01607	0,01607	0,01607
0,020	0,01716					0,01034	0,01779
0,025		0,00869	0,00866	0,00880	0,00898		
0,050	0,01826	0,00590	0,00583	0,00624	0,00618	0,00677	0,01942
0,100	0,01961	0,00396	0,00383	0,00422	0,00416	0,00468	0,02137
0,200		0,00268	0,00253		0,00282		
0,300	0,02313						0,02600
1,000	0,03072						0,03416

TlCl tirpingumas

Išreikšdami šitos lentelės davinius grafiškai, mes gauname eilę kreivių, kurios rodo, kaip kinta TlCl tirpingumas (reikia atsiminti, kad tai yra silpnai tirpstanti druska), pridedant tos ar kitos įvairaus valentingumo druskos. Visas tas kreives atvaizduoja 20 pieš. Abscisėmis čionai atidėtos kvadratinės šaknys iš ionų stiprumo ($\mu^{1/2}$), o ordinatėmis dydis $\frac{1}{m_\pm}$ (dydis, proporcingas aktingumo koeficijentui). Aiškumo dėliai parodysime dar sykį, kaip čionai apskaitomi dydžiai m_+ ir μ. Tegu, sakysime, mes sekame TlCl tirpingumą, esant tirpale KCl. Iš lentelės mes randame tirpingumą TlCl $m = 0{,}0059$, kada pridėta KCl koncentracijos $m = 0{,}05$. Taigi $m_+ = 0{,}0059$ (ionas Tli), $m_- = 0{,}05 + 0{,}059$ (bendras ionas Cl') ir todėl

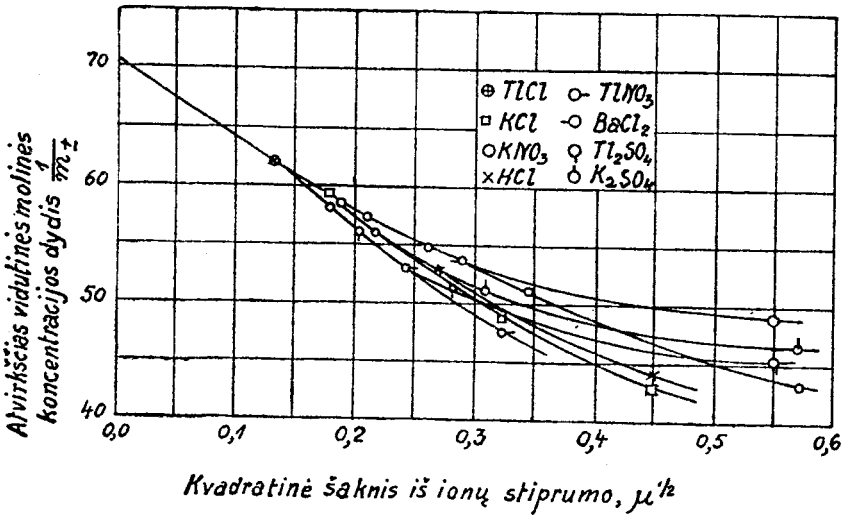
$$m_\pm = (0{,}0059 \,.\, 0{,}0559)^{1/2} = 0{,}0181.$$

Tokiu pat būdu apskaityti dydžiai $m_\pm$ kitoms kocentracijoms ir kitoms druskoms ir ordinatėmis atidėti atvirkšti dydžiai $\frac{1}{m_\pm}$. Ionų stiprumas tam pačiam pavyzdžiui apskaitomas taip:

$$\mu = \frac{0{,}0059\,(Tl^{\cdot}) + 0{,}0059\,(Cl') + 0{,}05\,(K^{\cdot}) + 0{,}05\,(Cl')}{2} = 0{,}0559$$

ir $\mu^{1/2} = 0{,}236$. Tuo pačiu būdu apskaitomas šitas dydis kitoms koncentracijoms ir kitoms druskoms.

Diagramos 20 pieš. kreivė, pažymėta ratukais, liečia TlCl tirpingumą vienvienvalentės druskos KNO_3 akyvaizdoje. Šita kreivė, mažėjant koncentracijoms (mažėjant jonų stiprumams), virsta tiesia linija, kuri perkerta nulinę ordinatą atokume 70,3 nuo tos ordinatos pradžios. Tai reiškia, kad nulinei koncentracijai $\frac{1}{m_\pm} = 70{,}3$. Šitas dydis yra tangente, t. y. proporcingumo veiksnys tarp aktingumo koeficijento ir dydžio $\frac{1}{m_\pm}$, nes



20 pieš.

prie begalinio praskiedimo $\alpha = 1$. Todėl padalinę bet kurį dydį $\frac{1}{m_\pm}$ į šitą skaičių, mes gausime TlCl aktingumo koeficijentą atatinkamos koncentracijos tirpale. Tai yra vienas iš geriausių ir tiksliausių metodų aktingumo koeficijentui surasti.

Ir visos kitos kreivės 20 pieš. diagramos, kurios atvaizduoja TlCl tirpingumą kitų druskų akyvaizdoje (tirpingumas akyvaizdoje $TlNO_3$ pažymėtas ženklais O–, akyvaizdoje KCl □, akyvaizdoje $BaCl_2$–O, ir tt., kaip parodyta diagramoje), lėčiau ar greičiau artinasi prie tos pačios tiesios linijos ir susilieja su

ja. Taigi ir visos šitos kreivės perkerta nulinę ordinatę atokume 70,3 nuo ordinatų pradžios.

Akyvaizdoje KCl koncentracijos $m = 0{,}05$, kaip jau mes matėme, $m_{\pm} = 0{,}0181$ dėl TlCl. Taigi TlCl aktingumas šitame mišinyje yra lygus

$$\frac{1}{0{,}0181 \cdot 70{,}3} = 0{,}784.$$

Ši lentelė duoda tuo būdu apskaitytus TlCl aktingumo koeficijentus ir kitiems mišiniams, sudarytiems iš vienvienvalenčių druskų.

Visa koncentr. m	KNO_3	KCl	HCl	$TlNO_3$
0,001	0,970	0,970	0,970	0,970
0,002	0,962	0,962	0,962	0,962
0,005	0,950	0,950	0,950	0,950
0,01	0,909	0,909	0,909	0,909
0,02	0,872	0,871	0,871	0,869
0,05	0,809	0,797	0,798	0,784
0,1	0,742	0,715	0,718	0,686
0,2	0,676	0,613	0,630	0,546

Ši lentelė rodo, kad iki koncentracijos 0,02 (arba iki ionų stiprumo $\mu = 0{,}02$, nes vienvienvalentėms druskoms $\mu = m$), tyro TlCl aktingumo koeficijentai yra tie patys kaip ir mišiniuose. Tai išeina ir iš 20 pieš. kreivių, nes visos tos kreivės apie $\mu = m = 0{,}02$ labai mažai skiriasi viena nuo kitos ir, galima sakyti, susilieja su tiesia linija (tangente), kuri yra tyro TlCl tirpingumo kreivoji, atvaizduota ⊕. Taigi mes matome, kad silpnų koncentracijų mišiniams vienvienvalenčių druskų galioja viršuj duota taisyklė, kad bet kurio elektrolito aktingumo koeficijentas tokiam mišinyje pareina tik nuo visos koncentracijos arba, kadangi šituo atveju visa koncentracija yra lygi ionų stiprumui, tai galima pasakyti, kad bet kurio elektrolito aktingumo koeficijentas to paties ionų stiprumo mišiniuose yra tas pats, jeigu tik to mišinio koncentracija yra nedidelė.

Bet 20 pieš. kreivės rodo, kad šita taisyklė galioja ir tokiais atvejais, kada mes turime įvairaus valentingumo elektrolitų mišinius. Ženklais –o nupiešta TlCl tirpingumo kreivė, pridedant viendvivalentės druskos $BaCl_2$, ženklais ⏚ tirpingumo kreivė, pridedant viendvivalentės druskos K_2SO_4. Šitos dvi

kreivės, kaip ir kitos arti nuo koncentracijos m = 0,02 susilieja su tyro TlCl tirpingumo kreive (tiesia linija). Taigi iš diagramos aišku, kad tiems patiems ionų stiprumams nedidelių koncentracijų mišiniuose atatinka tie patys aktingumo koeficijentai, vis tiek, ar prie TlCl bus pridėta vienvienvalentė ar vien-dvivalentė druska. Šita paskutinė išvada patvirtinta Harkins'o ir Winninghoff'o drabais apie bario jodato aktingumą akyvaizdoje bario nitrato ir kalio nitrato. Ir čia tyro bario jodato aktingumo koeficijentas tirpale yra tas pats kaip ir mišinyje. Galiausiai šita išvada įrodyta ir dėl aktingumo koeficijento dvi-dvivalentės druskos, pav., $CaSO_4$, akyvaizdoje $MgSO_4$, $CuSO_4$ ir KNO_3, ir dėl vientrivalentės druskos, pav., lantano jodatas akyvaizdoje natrio nitrato ir lantano nitrato. Taigi silpnų koncentracijų elekrolitų įvairaus valentingumo mišiniams galima laikyti nustatyta šią taisyklę: **silpnų tirpalų srityje bet kurio elektrolito aktingumo koeficijentas išreiškiamas tuo pačiu dydžiu to paties ionų stiprumo tirpaluose vis tiek, ar tie tirpalai bus tik vienos druskos tirpalai, ar įvairių druskų mišiniai.**

Visą laiką mes čia kalbame apie elektrolito aktingumą, kaipo apie geometriškai vidutinį dydį to elektrolito ionų aktingumų. Kyla klausimas, ar tie ionų aktingumai silpnoms ir pusėtinoms koncentracijoms skirtingi ar identiški ir kokiu būdu galima būtų nustatyti atskirų ionų aktingumai. Begaliniam praskiedimui ir todėl labai silpniems tirpalams mes galime laikyti ionų aktingumus lygiais jų molinėms koncentracijoms ir todėl galime laikyti lygiais ir įvairių ionų aktingumus. Bet ar mes nustatome aktingumus elektrovaromosios jėgos matavimais ar kitu kokiu būdu, tiesiog negalima gauti tikslių rezultatų, turint reikalo su labai silpnais tirpalais ir nevisuomet galima gauti tuos rezultatus ekstrapoliacijos keliu. Todėl atskirų ionų aktingumo koeficijentai, nustatyti iš elektrovaromosios jėgos matavimų, nebus tikri aktingumai, nes bus apsunkinti mažesne ar didesne klaida. Tokiomis aplinkybėmis belieka tik išeiti iš tam tikros hipotezės, pakankamai paremtos, pavyzdžiui su Mac Jnnes'u laikyti, kad visokioms KCl koncentracijoms $K^{\cdot}$ ir Cl' ionų aktingumai yra identiški, nes tų ionų masė yra beveik ta pati, ir, kaip rodo matavimai, jų laidumai arba judingumai yra tie patys. Tad, žinodami iš atatinkamų matavimų elektrolito KCl aktingumo koeficijen-

tus ir asižvelgdami į viršuj duotus santykius tarp elektrolito aktingumo koeficijento ir jo ionų aktingumo koeficijentų, mes nustatome aktingumo koeficijentus K· ir Cl′ ionų ir gauname tokiu būdu progos nustatyti aktingumo koeficijentus kitiems ionams. Pavyzdžiui, prie $\mu = m = 0{,}01$ KCl aktingumo koeficijentas yra 0,922. Tai reiškia, kad tas pats skaičius išreiškia ir abiejų ionų aktingumo koeficijentus (žiūr. anksčiau duotą elektrolito aktingumo koeficijento apibrėžimą, remiantis jo ionų aktingumo koeficijentais). Tuo ar kitu metodu mes nustatome aktingumo koeficijentą KJO_3 tokios pat koncentracijos tirpalui ir randame 0,882. Kadangi K· iono aktingumo koeficijentas lygus 0,922, tai JO'_3 aktingumo koeficijentas yra lygus $\frac{(0{,}822)^2}{0{,}922} = 0{,}845$. Arba paimsime dar kaipo pavyzdį $BaCl_2$ tirpalą to paties ionų stiprumo $\mu = 0{,}01$ (bet jau čia koncentracija bus $m = 0{,}0033$). Tokiam tirpalui $BaCl_2$ aktingumo koeficijentas yra 0,800. Taigi Ba iono aktingumo koeficijentas bus: $\frac{(0{,}800)^3}{(0{,}922)^2} = 0{,}602$. Jeigu mes dabar apskaitysime Ba·· ir Cl′ ionų aktingumus šitam tirpalui, tai gausime:

$$a_+ (Ba^{\cdot\cdot}) = 0{,}00333 \,.\, 0{,}602 = 0{,}00201 \text{ ir}$$
$$a_- (Cl') = 0{,}00333 \,.\, 2 \,.\, 0{,}922 = 0{,}00614.$$

Taigi išeina, kad Ba·· iono aktingumas yra daugiau kaip tris sykius mažesnis už Cl′ iono aktingumą, tuo tarpu kai Ba·· iono koncentracija yra tik dusyk mažesnė už Cl′ ionų koncentraciją.

Čia nurodytu būdu apskaityti įvairių ionų įvairioms koncentracijoms aktingumo koeficijentai, kuriuos ir duoda ši lentelė:

$\mu =$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
H·	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84
OH′	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81
Cl′, Br′, J′	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,79
Li·	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81
Na·	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,80
K·, Rb·, Cs·	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,79
Ag·	0,97	0,96	0,93	0,90	0,85	0,80	0,77
Tl·	0,97	0,96	0,93	0,90	0,85	0,75	0,64
NO'_3	0,97	0,96	0,94	0,91	0,87	0,77	0,68

ClO_3', BrO_3', JO_3' .	0,95	0,93	0,89	0,85	0,79	0,70	0.61
Me''	0,78	0,74	0,66	0,60	0,53	0,43	0,34
SO_4''	0,77	0,71	0,63	0,56	0,47	0,35	0,26
La''', $Fe(CN)_6'''$.	0,73	0,66	0,55	0,47	0,37	0,28	0,21

Atsižvelgiant į tai, kas anksčiau pasakyta apie tikslumą metodų, kuriais nustatoma ionų aktingumas, tenka laikyti šitą lentelę tik provizorine.

Parodysime čia dar, kaip galima apskaityti bet kurios druskos aktingumo koeficijentas, žinant kitų druskų aktingumo koeficijentus. Šitą apskaitymą mes paremsime hipoteze, kuri savaime išteka iš viršuj duotos taisyklės apie druskos aktingumo koeficijentus to paties ionų stiprumo mišiniuose. Šita hipotezė taip skamba: **silpname tirpale bet kurio iono aktingumo koeficijentas pareina tik nuo to tirpalo ionų stiprumo.**

Paimsime KCl, KJO_3, $BaCl_2$ ir $Ba(JO_3)_2$ tirpalus ionų stiprumo $\mu = 0{,}01$, kitaip sakant, pirmosios dvi druskos bus koncentracijos 0,01 M, o kitos dvi koncentracijos 0,0033 M. Šitam ionų stiprumui mes turime tokius pažymėtų elektrolitų aktingumo koeficijentus:

$$\alpha_{KCl} = 0{,}922,\ \alpha_{KJO_3} = 0{,}882,\ \alpha_{BaCl_2} = 0{,}800$$

Remdamies šiais dydžiais, apskaitysime bario jodato $\alpha_{Ba(JO_3)_2}$ koeficijentą. Remdamiesi viršuj duota elektrolito aktingumo koeficijento definicija, mes turime:

$$\alpha^2_{KCl} = \alpha_{K'} \cdot \alpha_{Cl'};\ \alpha^3_{BaCl_2} = \alpha_{Ba''} \cdot \alpha^2_{Cl'} \text{ ir tt.}$$

Kadangi aktingumo koeficijentas to paties iono bet kurioje druskoje yra tas pats, tai mes čia turime tokį santykį:

$$\left(\frac{\alpha_{KCl}}{\alpha_{KJO_3}}\right)^4 = \left(\frac{\alpha_{BaCl_2}}{\alpha_{Ba(JO_3)_2}}\right)^3$$

Pakeisdami šitoje formulėje KCl, KJO_3 ir $BaCl_2$ aktingumo koeficijentus viršuj duotais skaičiais, mes randame bario jodato aktingumo koeficijentą $\alpha_{Ba(JO_3)_2} = 0{,}754$. Iš bario jodato tirpingumo mes gauname jo aktigumo koeficijentui skaičių 0,746. Atsižvelgdami į neišvengiamas klaidas, ypač nustatant tirpingumą, reikia pripažinti, kad apskaitytas aktingumo koeficijentas ir tirpingumo matavimais surastas sudera pakankamai.

Galiausiai paminėsime čia dar, kad mes galėtumėm surasti atskirų ionų aktingumo koeficijentus visiškai nepriklausomai

nuo tos ar kitos hipotezės arba nuo tos ar kitos taisyklės, kuri galioja tiktai ribos sąlygoms (begaliniam praskiedimui), jeigu mes turėtumėm metodą apskaitymui arba išmatavimui potencialų skirtumo dviejų elektrolitų kontakto srityje arba jeigu mes, įterpdami tarp šitų elekrolitų tos ar kitos druskos tirpalą, galėtumėm šitą potencialų skirtumą visiškai eliminuoti. Paimsime, pavyzdžiui, tokią koncentracijos celę:

H_2	HCl silpnas tirpalas	HCl stiprus tirpalas	H_2

Tos celės elektrovaromoji jėga yra

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+}{a'_+} + E_L.$$

Čia a_+ reiškia vandenilio ionų aktingumą stipriame tirpale, o a'_+ reiškia vandenilio ionų aktingumą silpname tirpale. E_L reiškia potencialų skirtumą dviejų elektrolitų kontakto vietoje. Kadangi silpniems tirpalams $a'_+ = m'_+$, tai aišku iš elektrovaromosios jėgos formulės, kaip apskaityti vandenilio ionų aktingumas a_+ bet kuria koncentracija. Deja, dėl potencialų skirtumo dviejų elektrolitų kontakto vietoje mes turime Planckо-Nernsto formules, kurios galioja tik tokiems tirpalams, kurie yra jau visiškai disocijuoti. Tos formulės atrodo taip: 1) $E = \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$, kada mes turime kontakte du to paties elektrolito, bet įvairių koncentracijų tirpalus ir kada abudu ionai yra vienvalenčiai;

2) $E = \frac{\frac{u}{v_1} - \frac{v}{v_2}}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$, kada mes turime kontakte to paties elektrolito du įvairių koencentracijų tirpalus ir kada kationo valentingumas yra v_1, o aniono v_2 ir

3) $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$, kada mes turime kontakte du skirtingus elektrolitus, bet tos pačios koncentracijos.

Mes duodame čia šitas formules, nes kai kada tenka jomis naudotis, nustatant ionų aktingumo koeficijentus. Dažniau tačiau tarp dviejų elektrolitų įterpiami kitų elektrolitų stiprūs tirpalai, kaip KCl, KNO_3, NH_4NO_3, eliminuoti potencialų skirtumui dviejų elektrolitų kontakto srityje. Bet šitas me-

todas nėra pakankamai tikslus. Todėl aplamai reikia pasakyti, kad absoliutinio ionų aktingumo problema šiandien dar neišspręsta.

Suglausdami visa tai, kas šitame straipsnyje pasakyta apie įvairių medžiagų ir ionų aktingumą, mes turime skirti šiuos tris dalykus:

1. Iš vienos pusės, mes turime rimtai pagrįstas termodinamines išvadas dėl medžiagų ir ionų aktingumo iš stingimo temperatūros depresijos, iš elektrovaromosios jėgos, iš garų spaudimo, iš padalinimo koeficijento ir iš tirpingumo.

2. Iš antrosios pusės mes turime empirines taisykles, kurios galioja ribos sąlygoms (begaliniam praskiedimui) ir sulig kurių ionų aktingumas pareina tik nuo tirpalų visų ionų stiprumo ir turime labai naudingą „ionų stiprumo" sąvoką. Šita paskutinė sąvoka yra naudinga nepriklausomai nuo minimos čia empirinės taisyklės. Juk ionų aktingumui turi reikšmės ne tik paties iono prigimtis, bet ir kitų ionų koncentracija ir tų ionų įlydžiai, nes nuo to pareina elektrolito savybės, o bet kurio iono aktingumas aišku bus įtakoje to mediumo, kuriame yra tas ionas.

3. Postulatas apie atskirų ionų aktingumo koeficijentų nepriklausomybę vienas nuo kito yra tik hipotezė.

Kaip jau iš pradžios pabrėžta, čia išdėstytoji termodinaminė chemiško aktingumo teorija visiškai neliečia reakcijų mechanizmo ir medžiagos struktūros. Jeigu mes čia kalbame apie molekules ir ionus, tai termodinamiškai šitie terminai turi tik reikšmės kapo tam tikri medžiagų arba ionų vienetai. Prie tų pačių išvadų galima būtų prieiti, tik kelias būtų sunkesnis ir painesnis, jeigu mes medžiagos vienetu paimtumėm kitą kokį dydį, sakysime, 1 gramą.

Apie chemiško aktingumo radiacijos teoriją, kuri liečia patį chemiškų reakcijų mechanizmą, mums teks kalbėti fizinės chemijos trečioje dalyje, kada mes nagrinėsime chemišką kinetiką.

10 §.

Naujoji elektrolitų teorija.

(Stipriųjų elektrolitų visiškos disocijacijos teorija).

Malmström'o, Milner'io ir Ghosh'o teorijos. Debye-Hückel'io teorija. Ioninė atmosfera. Elektrostatinis iono potencialas. Ryšiai tarp to potencialo iš vienos pusės ir chemiško aktingumo ir elektrolaidumo iš antrosios pusės. Kohlrausch'o laidumo dėsnis, kaipo išvada iš Debye-Hückel'io teorijos. Iono aktingumo išraiška jo elektrostatinio potencialo pagalba. Praskiedimo šilima ir iono elektrostatinis potencialas. Santrauka.

Apsilenkimas stipriųjų elektrolitų su veikiančiųjų masių dėsniu (su vadinamu Ostwaldo praskiedimo dėsniu) sudaro labai silpną Arrheniuso elektrolitinės disocijacijos teorijos pusę. Einant šita teorija molekulinis medžiagos elektrolaidumas, didėjant tirpalo koncetracijai, mažėja todėl, kad laisvų ionų skaičius, nuo kurių ir pareina laidumas, mažėja, didėjant koncentracijai. Vadinasi, einant Arrheniuso teorija, elektrolito disocijacijos laipsnis $\gamma = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ pareina nuo elektrolito koncentracijos ta prasme, kad, augant koncentracijai, tas disocijacijos laipsnis mažėja. Bendrai, Arrheniuso teorija turi reikalo tik su laisvais ionais, ignoruodama veikiančias tarp ionų elektriškas ir chemiškas jėgas (kitaip sakant, ignoruodama elektriškus ir chemiškus ryšius tarp ionų). Jeigu toksai ignoravimas galimas be galo praskiestiems tirpalams, tai jis neleistinas šiek tiek didesnių koncentracijų srityje, nes šitoje srityje ionų laisvė darosi labai ir labai reliatyvi.

Tarp dviejų ionų su įlydžiais E_1 ir E_2 atokume r veikia jėga $f = \frac{E_1 \cdot E_2}{Dr^2}$. Čionai D reiškia mediumo (tirpalo) dielektirnę konstantą. Vidutinis ionų atokumas r bus be galo di-

delis esant begaliniam praskiedimui. Tada elektrostatinė jėga tarp ionų bus nulis ir ionai bus laisvi. Bet prie baigtų koncentracijų r irgi bus baigtas dydis, ir tarp ionų veiks mažesnė ar didesnė elektrostatinės traukos jėga. Be šitos elektrostatinės jėgos, mes čia turėsime dar kitos rūšies jėgas, kurios veikia tarp įvairių ionų elektronų ir kurias mes aplamai vadiname chemiškos traukos ir elastiškos atsparos jėgomis (žiūr. prof. V. Čepinskio Elektroninė Valentingumo Teorija). Šitos jėgos bendrai išreiškiamos tokia formule: $f = \frac{k}{r^n}$. Čia $n \geqq 5$. Vadinasi, šitos jėgos silpnėja daug smarkiau didėjant atokumui kaip elektrostatinės traukos arba atsparos jėgos. Mes kalbame apie chemišką ryšį tarp dviejų atomų, kada vienas atomas patenka į antrojo atomo veikimo sferą. Taigi tiksli elektrolitų teorija negali ignoruoti šitų vadinamų interioninių jėgų, o ypač negali ignoruoti ionų tarpusavio elektriško veikimo. Į tai dar 1905 metais pirmutinis atkreipė dėmesio Helsingforso fizikas Malmströmas ir pabrėžė, kad, nagrinėjant elektrolitų laidumą ir kitas jų savybes, tenka skaitytis su ionų elektrostatiniu potencialu, kuris, anot Malmströmo, yra lygus $P_{ionas} = \frac{k}{r}$, arba kadangi $r = \frac{k^1}{\sqrt[3]{c}}$, tai $P_{ionas} = k\sqrt[3]{c}$. Čia r reiškia vidutinį ionų atokumą ir c — elektrolito koncentraciją (žiūr. 4 § apie ryšį tarp vidutinio ionų atokumo ir elektrolito koncentracijos). Bet Malmströmas ignoruoja ionų šilimos judėjimus, ir todėl jo formulė elektrostatiniam iono potencialui yra netinkama. Dalykas toks: ionų šilimos judėjimai veikia prieš elektrostatinės traukos jėgą taip, kad, sakysime, be galo aukšta temperatūra ionų elektrostatinis potencalas ir tarpusavio ionų veikimo elektriška energija visiškai išnyksta.

Milner'is, eidamas Malmström'o pėdomis, prileidžia visišką stipriųjų elektrolitų disocijaciją bet kuriomis koncentracijoms ir stengiasi išaiškinti stipriųjų elektrolitų apsilenkimą su veikiančiųjų masių dėsniu interioninių elektriškų jėgų veikimu. Šita visiškos stipriųjų elektrolitų disocijacijos mintis buvo pirmąsyk paskelbta Sutherland'o 1902 metais, vėliau 1905 metais, buvo pagauta Malmström'o ir 1918 metais Milnerio smulkiau išvystyta. Silpna tos visiškos disocijacijos

teorijos pusė yra ta, kad ji prieštarauja faktams. Sakysime, stipresni HCl tirpalai pasižymi gan žymiu parcialiniu HCl garų spaudimu. Termodinamiškai tai reiškia, kad tirpale greta su jonais $H^{\cdot}$ ir Cl' yra nedisocijuotos molekulės HCl.

Molekulinio laidumo mažėjimą didėjant koncentracijoms Milneris aiškina tuo, kad, didėjant koncentracijoms, didėja ir interioninės elektriškos jėgos, o tos jėgos silpnina jonų judėjimą, veikia, vadinasi, ta pačia prasme, kaip veiktų mediumo klampumo padidėjimas. Tokios pat nuomonės yra ir Noyes ir Mac Innes, kurie disocijacijos laipsnio $\gamma = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ mažėjimą, augant koncentracijoms, aiškina ne laisvų jonų skaičiaus mažėjimu, bet tų jonų judrumo mažėjimu. Šitie du tyrinėtojai nurodo dar ir į tai, kad visa eilė chemiškų junginių, kurie žymiai skiriasi savo chemiška prigimtimi, pasižymi tuo pačiu disocijacijos laipsniu.

Teoretinis interioninių jėgų įtakos nagrinėjimas veda prie išvados, kad tirpalo koncentracijos pasikeitimas sudaro vienodas kaip tirpalo laidumo, taip ir jo jonų osmotinio spaudimo atmainas. Juo stipresnis tirpalas, juo dažniau mes turėsime jonų susidūrimą, kitaip sakant, neva jonų asocijaciją, o tokia jonų asocijacija bus ir laidumo ir osmotinio spaudimo mažėjimo priežastimi. Juo dažniau tirpale turės vietos jonų asocijacija, juo trumpesnis bus laikas, kuriuo jonai iš tikrųjų yra laisvi. Taigi tuo pačiu santykiu, kuriuo sumažės jonų laisvos buities laikas, sumažės ir jų judrumas ir, kaipo išdava, sumažės elektrolito laidumas ir jo osmotinis spaudimas.

Tokia trumpais bruožais yra Milner'io elektrolitų visiškos disocijacijos teorija. Silpna tos teorijos pusė, be viršuj nurodyto prieštaravimo faktams bent stipresnių tirpalų srityje, yra dar ta, kad ji neišaiškina Kohlrauscho stipriųjų elektrolitų silpnų tirpalų laidumui formulės: $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$ (žiūr. 4 §). Šita empirinė formulė sako, kad, augant koncentracijai, molekulinis laidumas mažėja proporcingai kvadratinei šakniai iš koncentracijos.

Tokios pat rūšies Ghosh'o teorija. Jos pagrindą sudaro tam tikras potencialas, charakteringas kiekvienam elektrolitui. Tasai potencialas yra matas to darbo, kuris reikalingas išimti ionams iš veikiančiųjų tarp jų jėgų įtakos. Ghosh'o

teorija buvo smarkiai sukritikuota vien todėl, kad jis ignoruoja ionų termiškų judėjimų įtaką jų elektrostatiniam potencialui ir vartoja tokią to potencialo formulę, kuri tinka tik druskos kristalui, bet ne jos tirpalui, o antra todėl, kad Ghosh'o metodai laisvų ionų skaičiui apskaityti yra klaidingi.

Šita visiškos stipriųjų elektrolitų disocijacijos teorija nuosekliausiai išvystyta Züricho fizikų Debye'o ir Hückel'io ir gerai suderinta su faktais bent silpnų tirpalų srityje. Šitie du fizikai laiko ne chemiškas reakcijas tarp ionų, bet interionines elektriškas jėgas vienintele priežastimi stipriųjų elektrolitų apsilenkimo su idealinių tirpalų dėsniais. Dėl elektriškos traukos tarp teigiamų ir neigiamų ionų bet kurio iono aplinkoje bus daugiau ionų priešingo ženklo už ionus to paties ženklo. Šitą susibūrusių apie centrinį joną priešingo ženklo ionų spiečių Debye ir Hückeli's vadina ionine atmosfera. Taigi mes čia turime panašų dalyką į Helmholtz'o dvigubą elektros sluoksnį, apie kurį mes minėjome 8 §-fe, nagrinėdami kataforėzės apsireiškimus. Aišku, kad, kylant temperatūrai dėl ionų šilimos judėjimų, tos ioninės atmosferos bus vis labiau ir labiau ardomos. Todėl, kylant temperatūrai, elektriškų interioninių jėgų įtaka mažės.

Jeigu mes elektrolito tirpale fiksuosime tą ar kitą joną su jo atmosfera, tai bet kuriam atokume nuo šito iono mes turėsime tam tikrą vidutinį elektrišką potencialą φ ir tam tikrą vidutinį elektrišką tankumą ϱ, kurie tarp savęs surišti Boltzmann'o padalinimo dėsniu ir Poisson'o lygtimi. Šito potencialo apskaitymu mes dabar ir užsiimsime, sekdami Debye ir Hückel'iu.

Minėti tyrinėtojai išeina iš tokių dviejų postulatų:

1. Bet kurio iono atmosfera visiškai nepriklauso nuo kitų ionų atmosferų;
2. Tirpintuvo įtaka iono potencialui reiškiasi per to tirpintuvo dielektrinę konstantą D.

Dėl paskutinio postulato nėra jokių abejonių, nes jis yra įrodytas bandymais, tačiau pirmasai postulatas nėra pakankamai tvirtas, išskyrus tik begalinio praskiedimo būklę. Be to, Debye ir Hückel'is prileidžia visišką stipriųjų elektrolitų disocijaciją bent silpnesnių tirpalų srityje.

Turint galvoje ionų šilimos judėjimus, suprantama, kad ionų atmosferos yra judrūs padarai ir todėl reikia skaitytis su tuo, kad tokių padarų ir potencialas ir elektros tankumas nuolat keičiasi. Bet sekant tokias variacijas per tam tikrą laiką, galima pakalbėti apie tam tikrą vidutinį potencialą ir vidutinį elektros tankumą, nelyginant kaip mes kalbame apie vidutinį dujų molekulių greitumą, žinodami, kad iš tikrųjų tasai molekulių greitumas svyruoja tarp nulio ir begalybės.

Tegu tam tikrais laikais ionų atmosfera reiškia potencialą φ' ir tais pačiais laikais ionų skaičius ionų atmosferos 1 cm.^{3} arba ionų tankumas yra N''_1, N''_2, N''_3..., o tų ionų elektros įlydis $\nu_1\,\varepsilon$, $\nu_2\,\varepsilon$, $\nu_3\,\varepsilon$ ir tt. (Čia ε reiškia vieno vienvalenčio iono įlydį, o ν reiškia ionų valentingumą). Eidami Boltzmann'o teorema, mes tada turime tokius santykius tarp potencialo φ' ir tarp aritmetiškai vidutiniško ionų tankumo:

$$N'_i = \bar{N}_i \cdot e^{-\frac{\nu_i\,\varepsilon\,\varphi'}{kT}} \quad (1).$$

Šitoje lygtyje N' reiškia ionų atmosferos ionų tankumą, apskaitytą kaipo aritmetinis vidutinis dydis iš daugybės tos pačios atmosferos ionų tankumų įvairiais laikais, kada tos atmosferos potencialas būna φ'; $\bar{N}_i$ reiškia stechiometrišką arba analitinį ionų tankumą; e reiškia naturalinių logaritmų bazę, ε yra elementarinis elektros įlydis; ν_i — ionų valentingumas; $k = \frac{R}{N} = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ = Boltzmann'o konstanta (R yra generalinė dujų konstanta, o $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ = Avogadro skaičius), T yra absoliutinė temperatūra.

Jeigu mediumo, kuriame randasi ionai su jų atmosferomis, dielektrinė konstanta yra didelė, tai φ' yra mažas dydis ir todėl

$$N'_i = \bar{N}_i \cdot e^{-\frac{\nu_i \varepsilon \varphi'}{kT}} = \bar{N}_i \left(1 - \frac{\nu_i \varepsilon \varphi'}{kT}\right) (2).$$

φ' čionai reiškia ionų atmosferos potencialą tam tikrais laikais. Stebėdami šitą potencialą per ilgą laikotarpį, mes nustatome aritmetinį vidutinį dydį šitam potencialui φ. Tada lygtis (2) virsta tokia lygtimi:

$$N = \bar{N}_i \left(1 - \frac{\nu_i \varepsilon \varphi}{kT}\right) (3).$$

Vidutinis tūrio elemento jonų tankumas N_i tam tikrame atokume nuo centrinio iono ir vidutinis potencialas φ, abudu pareina nuo r, t. y. pareina nuo tūrio elemento atokumo nuo centrinio iono. Šita priklausomybė išreiškiama Poisson'o lygtimi:

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right)=-\frac{4\pi}{D}\Sigma N_i\nu_i\varepsilon \quad (4).$$

Sumoje ΣN_i sutraukti visokių rūšių jonai.

Atsižvelgdami į lygtį (3) ir į tai, kad

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right)=\frac{1}{r}\cdot\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2},$$

mes galiausiai gauname tokią lygtį:

$$\frac{1}{r}\cdot\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2}=-\frac{4\pi\varepsilon}{D}\Sigma N_i\nu_i+\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\Sigma N_i\nu_i^2\varphi \quad (5).$$

Bet kadangi elektrolito tirpalas elektriškai yra neutralus, tai $-\frac{4\pi\varepsilon}{D}\Sigma N_i\nu_i=0$. Tad $\frac{1}{r}\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2}=\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\Sigma N_i\nu_i^2\varphi$ (6).

Priimame $\lambda^2=\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\Sigma N_i\nu_i^2=\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\cdot\frac{N}{1000}\Sigma c_i\nu_i^2=g^2\mu_3^1$, o $g^2=$

$=\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT}\cdot\frac{N}{1000}$ ir $\mu^1=\frac{1}{2}\Sigma c_i\nu_i^2=$ **jonų stiprumas.**

Čia N reiškia Avogadro skaičių, t. y. skaičių jonų 1 gramionui, o c_i reiškia jonų koncentraciją, išreikštą gramionais 1 litrui. Imant visa tai galvon, iš lygties (6) mes gauname tokią diferencinę lygtį:

$$\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2}=\lambda^2 r\varphi \quad (7).$$

Tai yra harmoningo judėjimo pagrindinė diferencinė lygtis su argumentu φ.

Integruodami šitą lygtį, mes gauname:

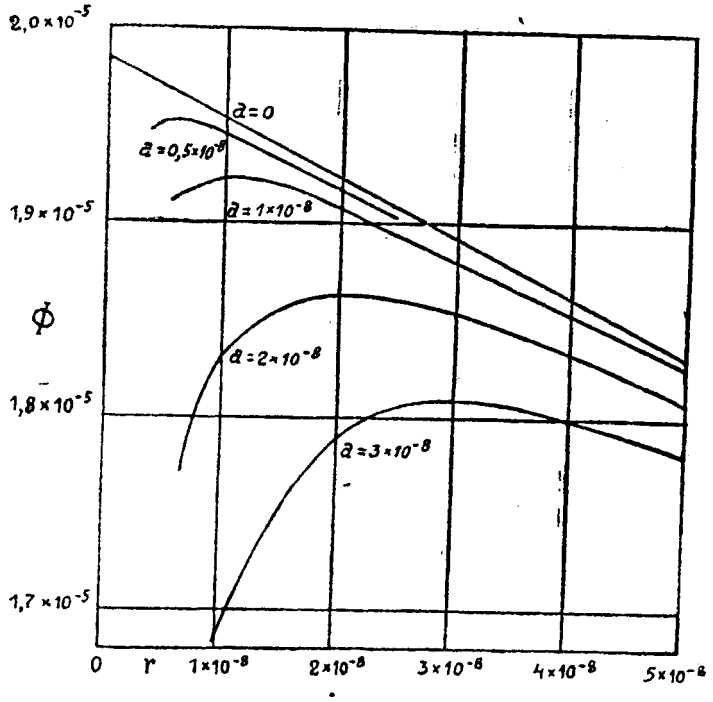
$$\varphi=A\frac{e^{-\lambda r}}{r}+A'\frac{e^{\lambda r}}{r} \quad (8).$$

Begaliniame atokume nuo centrinio iono potencialas $\varphi=0$. Taigi konstanta $A'=0$ ir $\varphi=A\frac{e^{-\lambda r}}{r}$ (9).

Izoliuoto iono elektriškas potencialas yra $\frac{\nu_i\varepsilon}{Dr}$. Todel tarpusavio veikimo potencialas (vadinasi, potencialas jonų atmosferos ir centrinio iono) yra

$$\Phi(r) = \varphi - \frac{\nu_i\,\varepsilon}{Dr} = A\,\frac{e^{-\lambda r}}{r} - \frac{\nu_i\,\varepsilon}{Dr} \quad (10).$$

Dabar mums tenka surasti, kaip pareina potencialas nuo A ir kaip pareina A nuo r. 21 pieš. išreiškia potencialą Φ įvairiais atokumais nuo centrinio iono [kitaip sakant, išreiškia grafiškai lygtį (10)]. Ant veikimo sferos ribos $\frac{d\Phi}{dr} = 0$. Vadinasi, potencialo maksimumo padėtis apibrėžia $r = a_s$ veikimo sferos stipiną. Taigi 21 pieš. diagramoje mes turi-



Tarpusavio elektriško veikimo potencialas vienvalenčio iono aplinkumoje

21 pieš.

me tiesią liniją, kaipo ribos kreivę, kada $a = 0$, o visos kitos kreivės pasižymi maksimumu toje vietoje, kur $r = a_s$. Kadangi, mažėjant atokumui nuo centrinio iono, ionų atmosferos įtaka didėja, tai aišku, kad kreivių dalys į kairę pusę nuo maksimumo neturi jokios fizikinės reikšmės. Taigi tos krei-

vės turi reikšmės tik sritims išoriai veikimo sferos. Kadangi potencialas tuščio rutulio vidury, kuris vienodai apkrautas elektra, yra pastovus dydis, o ionų atmosferą mes galime traktuoti kaipo tuščią rutulį, tai tos sferos viduje prie centrinio iono potencialo $\frac{\nu_i \varepsilon}{Dr}$ prisideda tik tam tikra konstanta dėl tarpusavio ionų veikimo. Todėl ir išeina, kad maksimumo padėtys apibrėžia veikimo sferos stipiną.

Taigi, diferencijuodami lygtį (10), mes gauname:

$$\left(\frac{d\Phi}{dr}\right)_{r=a_i} = -A \cdot e^{-\lambda a_i}\left(\frac{1+\lambda a_i}{a_i^2}\right)+\frac{\nu_i \varepsilon}{Da_i^2} = 0,$$

iš kur seka $A = \frac{\nu_i \varepsilon}{D} \cdot \frac{e^{\lambda a_i}}{1+\lambda a_i}$ (11).

Tokiu būdu, pakeisdami lygtyje (10) konstantą A šita jos verte, mes gausime:

$$\Phi(r) = \frac{\nu_i \varepsilon}{Dr}\left[\frac{e^{\lambda a_i}}{1+\lambda a_i} e^{-\lambda r} - 1\right]$$

arba veikimo sferos riboje, kada $r = a_i$,

$$\Phi(a_i) = -\frac{\nu_i \varepsilon}{D} \cdot \frac{\lambda}{1+\lambda a_i} \text{ (12).}$$

Tai ir yra tarpusavio veikimo potencialas fiksuoto iono vietoje.

Begaliniam praskiedimui tasai potencialas yra

$$\Phi(a_i) = -\frac{\nu_i \varepsilon}{D} \cdot \lambda,$$

nes λa_i begaliniam praskiedimui yra be galo mažas dydis. Dalykas toks:

$$\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \Sigma \overline{N}_i \cdot \nu^2} = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{N}{1000} \cdot \Sigma \cdot c_i \cdot \nu^2}$$

yra dydis, atvirkščias tam tikram ilgiui, o tasai ilgis yra atokumas tūrio elemento nuo centrinio iono. Begaliniam praskiedimui tasai atokumas irgi yra reliatyviai labai didelis ir todėl λ yra mažas dydis. Be to, a yra iono veikimo sferos stipinas, ir todėl irgi labai mažas dydis.

Šitas tarpusavio veikimo potencialas turi naujoje elektrolitų teorijoje pagrindinės reikšmės. Toliau mes nustatysime santykius tarp šito potencialo ir ionų chemiško aktingumo, o dabar, išeidami iš šito potencialo, parodysime, kaip dedukcijos keliu galima prieiti empirinis Kohlrauscho dėsnis,' kuris sako, kad silpnuose stipriųjų elektrolitų tirpaluose, augant koncentracijai, laidumas mažėja proporcingai kvadratinei šakniai iš tos koncentracijos: $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$. Mes toliau pamatysime, kad ir elektrolito aktingumas kinta sulig tuo pačiu dėsniu, jeigu tik mes turime silpnus tirpalus.

Išdėstydami naują laidumo teoriją, mes prisilaikysime tos teorijos autoriaus P. Debye straipsnio, atspausdinto knygoje, išleistoje 1927 metais Faraday'aus Draugijos Londone: „The Theory of Strong Electrolytes", 334—340 pusl. Be to, mes pasinaudosime Skandinavijos fiziko Larso Onsager'io straipsniais, atspausdintais Physik. Zeitschr. 1926, **27**, 388 ir 1927, **28**, 277, nes Onsager'is patobulino Debye'o teoriją. Ir pirmasis ir antrasis autoriai išeina iš visiškos stipriųjų elektrolitų disocijacijos teorijos, kuri implicite glūdi ir 9 § išdėstytoje chemiško aktingumo teorijoje, nes tame §-fe mes surišome chemišką aktingumą su ionų stiprumu, o tasai ionų stiprumas apskaitomas išeinant iš visos arba analitinės ionų koncentracijos, t. y. kaip ir prileidžiant, kad elektrolitas visiškai disocijuotas.

Trumpai suglaudžiant Debye argumentaciją, mes, sekdami iono slinkimą išoriai pridėto elektrostatinio lauko įtakoje, turime reikalo su šiomis jėgomis:

1. Pirmiausia mes turime išoriai pridėtą jėgą $\varepsilon \nu_i F_0$. Čia F_0 reiškia išoriai pridėto elektrostatinio lauko intensingumą, o ε ir ν_i turi anksčiau nurodytos reikšmės. Šitos jėgos įtakoje ionas slenka tam tikra kryptimi ir tam tikru greitumu v_i;

2. Nurodyto išorinio lauko įtakoje ionas slenka greitumu v_i prieš tam tikrą trynimo jėgą, kuri yra vaisius slenkančio iono susidūrimų pakeliui su kitais ionais ir molekulėmis. Ta trynimo jėga yra lygi $\varrho_i \cdot v_i$, jeigu mes ženklu ϱ_i pažymėsime trynimo koeficijentą, charakteringą tam tikros rūšies ionui;

3. Kiekvienas ionas turi savo atmosferą ir pusiausviroje ionas su atmosfera sudaro centriškai simetrišką sistemą (ki-

taip sakant, simetrišką iš atžvilgio į centrinį joną). Bet kada jonas slenka tam tikra kryptimi ir tam tikru greitumu, tai tos simetrijos nebėra, nes slenkantis jonas turi visą laiką atstatyti savo atmosferą. Jeigu slenkant jonui pusiausvira tarp jo ir jo atmosferos būtų atstatoma akimirka, tai iono ir atmosferos simetrija nebūtų panaikinta. Bet iš tikrųjų tenka skaitytis su tam tikru laiku, nors ir labai trumpu, kuris reikalingas pusiausvirai atstatyti, vadinasi, tenka skaitytis su pusiausviros atstatymo tam tikru pasivėlavimu iš atžvilgio į iono judėjimą.

Įsivaizduokime sau joną su jo atmosfera pusiausviroje. Jeigu dabar panaikinsim iono įlydį ε, tai atmosferos elektros tankumas nebus anuliuotas akimirka, bet bus reikalingas tam tikras laikas, vadinamas relaksacijos laiku, kad atmosferos elektros tankumas pasidarytų lygus nuliui. Šitas relaksacijos laikas binariniam vienvienvalenčiam elektrolitui, anot Debye, yra $\tau = \frac{\varrho}{\lambda^2 k T}$. Čia ϱ reiškia charakteringą ionui trynimo koeficijentą, o λ ir k turi jau anksčiau nurodytos reikšmės. Pavyzdžiui, KCl tirpalui, koncentracijos c, tasai relaksacijos laikas yra $\tau = \frac{0{,}55}{c} \cdot 10^{-10}$ sek. Vadinasi, tas laikas yra labai trumpas, bet jis yra tikra priežastimi slenkančio iono asimetrijos, nes reikia skaitytis, iš vienos pusės, su sulyginti dideliu iono įlydžiu ε, o iš antros pusės, su labai mažu joninės atmosferos stipinu, apie 10^{-7} cm. Tokiomis sąlygomis, nepaisant labai trumpo relaksacijos laiko, kiekvienas jonas atsiduria lauke, stiprumo 1900 voltų. Taigi suprantama, kad net ir labai menka asimetrija gali sudaryti žymią priedinę jėgą dėl, sulyginti su iono dimensijomis, didelio elementarinio įlydžio $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrostatinių vienetų.

Taigi išeina, kad jeigu centrinis jonas slenka, sakysime, į dešinę pusę, tai slenkant jam teks visą laiką atstatinėti pusiausviros elektros tankumą į dešinę pusę, tuo tarpu kai į kairę pusę teks naikinti įlydžio tankumą. Dėl minėtos relaksacijos iono atmosfera į dešinę pusę nuo slenkančio iono niekuomet nepasieks pusiausviros tankumo, t. y. tasai tankumas bus visą laiką mažesnis negu pusiausviroje, tuo tarpu kai į kairę pusę tasai tankumas visą laiką bus didesnis negu

pusiausviroje. Kadangi atmosferos įlydis visuomet turi priešingą ženklą centrinio iono įlydžiui, tai aišku, kad, dėl čia nurodytos asimetrijos centrinis ionas bus įtakoje jėgos, kuri priešinsis jo judėjimui ir mažins jo greitumą. Taip pat aišku, kad, didėjant greitumui, didės ir asimetrija ir todėl didės ir jėga, kuri veikia prieš iono judėjimą. Atrodys taip, kad tarytum padidėjo trynimo jėga. Galiausiai aišku ir tai, kad šita asimetrija ir todėl jėga prieš iono judėjimą bus juo didesnė, juo didesnė elektrolito koncentracija, ir todėl suprantama, kad, didėjant koncentracijai, iono judrumas mažės, Kitaip sakant, slenkančio iono asimetrija reiškia, kad tarp slenkančio iono ir jo atmosferos ir kitų ionų su jų atmosferomis veikia stabdančios elektrostatinės jėgos, vadinamos interioninės jėgos, kurioms galioja Coulomb'o dėsnis. Debye, remdamasis Brown'o judėjimo lygtimis, apskaito šitą jėgą ir duoda jai tokią formulę:

$$-\frac{1}{6}\cdot\frac{\varrho v_i}{DkT}\cdot\lambda\cdot\varepsilon^2\cdot v_i^2.$$

Tai ir yra interioninio veikimo efektas.

4. Galiausiai prie viršuj nurodytų jėgų, kurių įtakoje yra slenkantis ionas, prisideda dar viena jėga, būtent elektroforetinė. 8 § mes jau susipažinome su elektroforėzės arba kataforėzės fenomenu, charakteringu koloidinėms dalelėms ir trumpai paminėjome šito fenomeno teoriją, duotą Helmholtz'o. Kaip kiekviena koloidinė dalelė yra apsupta priešingo ženklo atmosfera (Helmholtz'o dvigubas elektros sluoksnis), taip ir kiekvienas centrinis ionas yra apsuptas priešingo ženklo atmosfera. Vadinasi, ir ionai su savo atmosferomis turi reikšti kataforėzės fenomeną. Bet jau mes matėme, kad apie kiekvieną centrinį joną susiburia daugiau priešingo ženklo ionų, negu to paties ženklo ionų. Todėl išorinio elektrostatinio lauko įtakoje iono atmosfera stengiasi slinkti priešinga kryptimi negu centrinis ionas, ir todėl suteikia tirpintuvo molekulėms impulsus priešinga kryptimi, negu slenka centrinis ionas. Išeina, kad ionas slenka mediume, kuris pats slenka priešinga kryptimi iono krypčiai. Aišku, kad dėl šitos priežasties iono greitumas bus sumažintas. Kitaip sakant, mes čia turime dar vieną jėgą, kataforetinę, kuri stabdo iono

judėjimą. Šitą jėgą Debye apskaito remdamasis Helmholtz'o kataforėzės teorija. Ji yra lygi $-\varepsilon v_i \cdot \lambda \cdot r_i \cdot F_o$. Čia r_i reiškia iono stipiną, o kiti ženklai turi jau nurodytos reikšmės.

Kada ionas slenka mediume tam tikru nuolatiniu greitumu v_i, tai visų anksčiau paminėtųjų jėgų algebrinė suma yra lygi nuliui. Vadinasi, mes turime lygtį:

$$\varepsilon v_i F_o - \varrho_i v_i - \frac{1}{6}\frac{\varrho v_i}{DkT}\lambda \varepsilon^2 v_i^2 - \varepsilon v_i \cdot \lambda \cdot r_i \cdot F_o = 0 \quad (1).$$

Šitoje lygtyje ϱ_i reiškia trynimo koeficijentą, charakteringą tam tikros rūšies ionui, o ϱ' yra aritmetinis vidutinis dydis iš trynimo koeficijentų visų kitų ionų tirpale ir išreiškiamas tokia formule:

$$\varrho = \frac{\Sigma z_i \cdot v_i^2 \varrho_i}{\Sigma z_i \cdot v_i^2} \quad (2).$$

Čia z_i reiškia ionų skaičių, kuris susidaro iš molekulės, visiškai disocijuojant tam tikram elektrolitui.

Iš lygties (1) mes gauname formulę iono greitumui:

$$v_i = \varepsilon v_i F_o \cdot \frac{1 - \lambda r_i}{\varrho_i + \frac{1}{6}\frac{\varrho}{DkT} \cdot \varepsilon^2 v_i \cdot \lambda} \quad \text{arba}$$

$$\frac{v_i}{F_o} = U_i = \varepsilon v_i \cdot \frac{1 - \lambda r_i}{\varrho_i + \frac{1}{6}\frac{\varrho}{DkT}\varepsilon^2 v_i \lambda} \quad (3).$$

U_i yra iono judrumas arba laidumas potencialo gradiento $\frac{1 \text{ voltas}}{v\ 1 \text{ cm}}$ įtakoje.

Atsižvelgiant į tai, kad lygtyje (3) antrasis vardiklio narys yra mažas sulyginti su pirmuoju, išvystydami trupmeną pagal Newtono binomą ir atmesdami narius, aukštesnius kaip pirmojo laipsnio, mes gausime iono laidumui:

$$\frac{v_i}{F_o} = U_i = \frac{\varepsilon v_i}{\varrho_i}\left[1 - \left(\frac{1}{6}\frac{\varrho}{\varrho_i}\cdot\frac{\varepsilon^2 v_i^2}{DkT} + r_i\right)\lambda\right] \quad (4).$$

Šita proga priminsime, kaip apskaitomas molinis arba ekvivalentingas elektrolito laidumas. Pagrindinė laidumo lygtis yra tokia:

$$l = \varepsilon(\Sigma m_{Ki} v_{Ki} U_i + \Sigma m_{Ai} \cdot v_{Ai} \cdot V_i).$$

l čia reiškia lyginamąjį laidumą, t. y. laidumą 1 cm.^{3} tirpalo.

Tame tirpale mes turime 1 cm.^{3} Σm_{Ki} kationų valentingumo $_{Ki}$ ir Σm_{Ai} anionų valentingumo $\nu_{Ai} \cdot U_i$ ir V_i reiškia kationo ir aniono judrumus.

Jeigu mes turime 1 cm.^{3} m molekulių elektrolito, jeigu to elektrolito molekulė disocijuodama duoda z_i bet kurios rūšies ionų ir jeigu disocijacijos laipsnis yra γ, tai bet kurios rūšies ionų 1 cm.^{3} mes turime: $m = \gamma \cdot z_i \cdot m$. Tad pagrindinė laidumo lygtis virsta tokia lygtimi:

$$l = \gamma \cdot m \cdot \varepsilon [\Sigma z_{Ki} \cdot \nu_{Ki} U_i + \Sigma z_{Ai} \nu_{Ai} V_i].$$

Molinis laidumas yra lygus lyginamajam laidumui, padaugintam į tūrį cm.^{3} arba padalintam į koncentraciją. Taigi Λ_m (molinis laidumas) =

$$= \frac{l}{C_m} = \frac{l N^{1})}{m} = \gamma N \varepsilon (\Sigma z_{Ki} \nu_{Ki} U_i + \Sigma z_{Ai} \nu_{Ai} V_i)$$ arbai aplamai

$$\Lambda_m = N \varepsilon \nu U_i = N \varepsilon \Sigma z_i \nu_i \quad (5),$$

jeigu mes prileidžiame visišką disocijaciją, nediskriminuojame tarp anionų ir kationų ir jeigu molekulė disocijuodama duoda z ionų valentingumo ν_i.

Tagi, priimdami gr. molekulę visiškai disocijuotą, mes jos laidumą galime išreikšti tokia formule:

$$\Lambda_m = N \varepsilon \Sigma z_i \nu_i U_i = N \cdot \varepsilon \Sigma z_i \nu_i \frac{\varepsilon \nu_i}{\varrho_i} \left[1 - \left(\frac{1}{6} \frac{\varrho}{\varrho_i} \frac{\varepsilon^2 \nu_i}{D k T} + r_i \right) \lambda \right] \quad (6).$$

[pakeisdami U_i sulig lygtimi (4)].

Antra vertus, molekulinis laidumas begaliniam praskiedimui yra: $\Lambda_\infty = N \varepsilon \Sigma z_i \nu_i U_{i\infty}$ arba kadangi $U_{i\infty} = \frac{\nu_i \varepsilon}{\varrho_i}$, tai $\Lambda_\infty =$

$$= N \cdot \varepsilon \Sigma z_i \nu_i \frac{\nu_i \varepsilon}{\varrho_i} \quad (7).$$

Sujungdami lygtis (6) ir (7), mes galiausiai gauname:

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - \Lambda_\infty \left(\frac{1}{6} \cdot \frac{\varrho}{\varrho_i} \cdot \frac{\varepsilon^2 \nu_i^2}{DkT} + r_i \right) \lambda \quad (8)$$

arba atsižvelgdami į tai, kad $\lambda = \sqrt{\frac{4 \pi \varepsilon^2}{DkT}} \cdot \sqrt{\frac{N}{1000} \Sigma c_i \nu_i^2}$ (žiūrėk

---

[1]) Jeigu mes turime 1 cm.^{3} m molekulių elektrolito, tai reiškia mes turime $\frac{m}{N} = C_m$ gr. molekulių elektrolito 1 cm.^{3}, nes $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ = molekulių skaičius, kurį duoda 1 gr. molekulė.

anksčiau): $\Lambda_m = \Lambda_\infty - \Lambda_\infty \left(\frac{1}{6} \cdot \frac{\varrho}{\varrho_i} \cdot \frac{\varepsilon^2 \nu_i^2}{DkT} + r_i\right) \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{N}{1000} \Sigma \nu_i^2} \cdot \sqrt{c_i}$ (9).

Šita (9) lygtis niekuo nesiskiria nuo lygties $\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{c_i}$[1]) kuri Kohlrausch'o buvo nustatyta empiriniai praskiestiems elektrolitų tirpalams (aišku, kad Kohlrausch'o empirinė konstanta

$$a = \Lambda_\infty \left(\frac{1}{6} \cdot \frac{\varrho}{\varrho_i} \cdot \frac{\varepsilon^2 \nu_i^2}{DkT} + r_i\right) \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{N}{1000} \Sigma \nu_i^2}\Big).$$

Taigi Debye ir Hückel'io teorija rodo, kaip apskaityti Kohlrausch'o empirinę konstantą, remiantis universalinėmis konstantomis ε ir k ir fiziniais dydžiais D ir ϱ ir galiausiai jono stipinu r. Tame reikia įžiūrėti Debye ir Hückel'io teorijos tikslingumą. Bet dydis r_i, jono stipinas, sudaro čia keblumų, nes labai sunku nustatyti jono stipinas ir todėl sunku tesioginiai patikrinti lygtį (9). Tasai patikrinimas paprastai daromas taip. Visų pirma, remiantis eksperimento daviniais ir vartojant mažiausių kvadratų metodą, apskaitomas relatyvus sumažėjimas Λ_m sulyginti su Λ_∞ įvairiems elektrolitams, bet to paties praskiedimo laipsnio. Atliekant tokį patikrinimą pasirodo, kad laidumas pareina nuo valentingumo ir nuo elektrolito prigimties, kaip tai ir turi būti sulig Debye ir Hückel'io teorija — žiūr. lygtį (9). Turint tokius davinius galima apskaityti jonų stipinus r ir paskum tokius apskaitytus stipinus įvesti į lygtį (9). Bet tada mes gauname laidumus, kurie nesudera su išmatuotais laidumais, būtent, apskaitytas laidumo sumažėjimas, augant koncentracijai, visuomet išeina perdidelis. Čia kalbama apie vidutinius jonų stipinus r, t. y. apie atokumą, iki kurio du ionai gali prisiartinti vienas prie antro, padalintą iš dviejų.

Šitie keblumai privertė Skandinavijos fiziką Larsą Onsager'į peržiūrėti čia išdėstytą Debye ir Hückel'io teoriją. Visų pirma Onsager'iui pasisekė eliminuoti vidutinį jonų stipiną r_i iš laidumo formulės, įrodžius, kad paprastos hidrodinami-

[1]) Kohlrausch'o empirinėje formulėje figuruoja $\sqrt{c}$, t. y. elektrolito koncentracija. Bet jeigu molekulė disocijuodama duoda z_i jonų, tai $c_i = c.z_i$ ir $\sqrt{c_i} = \sqrt{c.z_i}$. Šituo dydžiu ir reikia pakeisti lygtyje (9) $\sqrt{c_i}$.

nės lygtys, kaip, sakysime, Stockes'o lygtis, galioja ir ionams, peržengus tam tikrą nuo jų atokumą. Tad galima eliminuoti ionų stipiną iš kataforėtinio efekto formulės (žiūr. anksčiau). Iono laidumas prie begalinio praskiedimo yra $U_{i\infty} = \frac{\varepsilon \nu_i}{\varrho_i}$ arba $\varrho_i = \frac{\varepsilon \nu_i}{U_{i\infty}}$. Bet einant Stockes'o dėsniu $\varrho . v_i = 6\pi\eta . r_i . v_i$ arba $\varrho_i = 6\pi\eta r_i$, iš kur seka $r = \frac{\varrho_i}{6\pi\eta}$. Tad kataforėtinis efektas

$$\varepsilon \nu_i \lambda r_i F_0 = \varepsilon \nu_i \lambda \frac{\varrho_i}{6\pi\eta} F_0.$$

Kadangi apskaitant iono greitumą iono stipinas figuruoja tiktai kataforėtinio efekto formulėje, tai tokiu būdu laidumo formulė paliuosuojama nuo sunkiai nustatomo iono stipino.

Be to, Onsager'is įnešė tam tikrą pataisą ir į interioninės akcijos formulę (irgi žiūrėk anksčiau), į Brown'o judėjimus paties iono, kuris slenka tam tikru greitumu išoriai pridėto elektrostatinio lauko įtakoje. Jis įrodė, kad ignoruodami paties slenkančio iono Brown'o judėjimus, mes visuomet gauname per aukštas vertes iono slinkimo pasipriešinimui. Galiausiai Onsager'is įnešė ir pataisą dėl slinkimo sudarančių atmosferą ionų.

Tokiu būdu Onsager'is apskaito interioninių jėgų efektą (sulig Kulono dėsniu) ir gauna šitam dydžiui tokią formulę:

$$\frac{\varepsilon^2 \nu_1 \nu_2 \lambda}{3DkT} \cdot \frac{q}{1+\sqrt{q}} F_0.$$

Kaip jau anksčiau parodytą, mes sudedame visas veikiančias ioną jėgas, prilyginame jas nuliui ir iš šitos lygties apskaitome $\frac{v}{F_0} = U_i$ ir gauname tokią formulę:

$$U_i = U_{i\infty} - \left(\frac{\varepsilon^2}{6DkT} . W . U_{i\infty} + \frac{\varepsilon \nu_i}{6\pi\eta}\right) \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{(\nu_1 + \nu_2)c} \quad (10).$$

Šitoje lygtyje

$$W = \frac{2q}{1+\sqrt{q}} \text{ ir } q = \frac{\nu_1 \nu_2 (U_{1\infty} + U_{2\infty})}{(\nu_1 + \nu_2)(\nu_2 U_{1\infty} + \nu_2 U_{2\infty})}.$$

Iš šitų dviejų paskutinių formuliu aišku, kad bet kuriam binariniam elektrolitui $q = \frac{1}{2}$ ir $W = 2 - \sqrt{2}$.

Lygtis (10) liečia ekvivalentingą laidumą, nes c išreikšta ekvivalentais. Todėl atsižvelgdami į tai, kad $N \cdot \varepsilon = F$ (1 gr. iono elektros įlydis) ir į tai, kad $\Sigma z_{Ki} \nu_{Ki} = \Sigma z_{Ai} \cdot \nu_{Ai} = \nu$, del tirpalo elektroneutralumo, mes iš lygties (5) molekuliniam laidumui gausime tokią ekvivalentingo laidumo formulę:

$$\frac{\Lambda_m}{\nu} = \Delta_e = \gamma F \frac{\Sigma z_{Ki} \nu_{Ki} U_i + \Sigma z_{Ai} \cdot \nu_{Ai} \cdot V_i}{\Sigma z_{Ki} \nu_{Ki}}$$

arba, priimant visišką disocijaciją,

$$\Lambda = F \frac{\Sigma z_{Ki} \nu_{Ki} U_i + \Sigma z_{Ai} \nu_{Ai} \cdot V_i}{\Sigma z_{Ki} \cdot \nu_{Ki}}.$$

Paėmus laidumus U_i ir V_i sulig lygties (10) ir įstačius juos į paskutinę lygtį ekvivalentingam laidumui gauname bendrą ekvivalentingo laidumo formulę bet kuriam elektrolitui. Iš lygties (10) aišku, kad ta formulė bus tokia pat, kaip Kohlrausch'o empirinė formulė, būtent $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$.

Jeigu mes, taikydami lygtį (10) ekvivalentingam laidumui, pakeisime toje lygtyje universalines konstantas k ir N jų vertėmis, būtent, paimsime $\varepsilon = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elektrostatinių vienetų, $k = \frac{R}{N} = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ ergų ir N (Avogadro skaičius) $= 6{,}06 \cdot 10^{23}$ ir atsižvelgsime į tai, kad 1 voltas yra $\frac{1}{300}$ elektrostatinio potencialo vieneto, tai bet kuriam binariniam elektrolitui mes gausime tokią ekvivalentingo laidumo formulę:

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - \left(\frac{0{,}986 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \cdot W \Lambda_\infty + \frac{29{,}0\, \nu_i}{(DT)^{1/2} \eta}\right) \sqrt{(\nu_1 + \nu_2) c} \quad (11).$$

Šitoje lygtyje $W = \frac{\nu_1 \nu_2 2q}{1 + \sqrt{q}}$; q reiškia tą patį, ką ir lygtyje (10). Aišku, kad Kohlrausch'o konstanta

$$a = \left(\frac{0{,}986 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} W \Lambda_\infty + \frac{29{,}0\, \nu_i}{(DT)^{1/2} \eta}\right) \sqrt{(\nu_1 + \nu_2)}.$$

Taigi šitą konstantą mes galime apskaityti remdamiesi žinomais fiziniais dydžiais ir nepriklausomai nuo iono dimensijų (nuo iono stipino). Vienintelė individualinio pobūdžio konstanta, kurią mums reikia žinoti Kohlrausch'o konstantai apskaityti yra Λ_∞. Lygtis (11) galioja tiktai labai praskiestiems tirpalams (tiksliai kalbant, begaliniam praskiedimui). Parodyti, kiek ta lygtis sutinka su tikrenybe, pritaikysime

ją binariniams elektrolitams, kurie duoda tik 2 to paties valentingumo ionus. Šituo atveju ji atrodo taip:

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - \left(\frac{5{,}78 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \nu^2 \Lambda_\infty + \frac{29{,}0\,\nu}{(DT)^{1/2}\eta}\right)\sqrt{2\nu c} \quad (12).$$

Ši lentelė duoda apskaitytas sulig Onsagerio formules konstantas a Kohlrausch'o lygtyje ir Kohlrausch'o nustatytais eksperimentais eilei binarinių vienvienvalenčių elektrolitų koncentracijos ribose nuo $c = 0{,}0001$ iki $c = 0{,}005$.

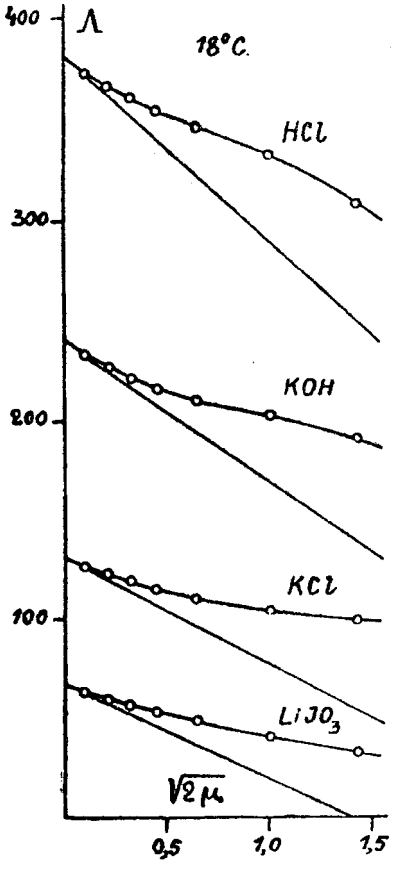
	Λ_∞	$a_{empir.}$	$a_{teoret.}$	$a_{empir.} - a_{teoret}$
LiCl	98,93	57,35	51,4	6,0
NaCl	108,89	54,69	53,0	1,7
KCl	129,93	59,94	56,4	3,5
LiJO	67,35	48,33	46,4	1,9
NaNO	105,34	58,27	52,5	5,8
TlNO	127,55	63,4	56,0	7,4

Taigi praskiestų tirpalų srityje Debye-Osanger'io formulės maždaug sutinka su eksperimento daviniais, nes skirtumas tarp teorijos ir eksperimento sudaro tik keletą nuošimčių.

22 pieš. diagrama atvaizduoja laidumus kai kurių binarinių elektrolitų priklausomybėje nuo koncentracijos. Šitoje diagramoje abscisėmis atidėtos kvadratinės šaknys iš 2c ($\sqrt{2c}$ = = dvigubas ionų stiprumas, žiūr. priešpaskutinį straipsnį), o ordinatėmis ekvivalentingi laidumai Λ_e. Skirtumai tarp šitų elektrolitų pasireiškia visų pirma kreivių šlaitais, esant begaliniam praskiedimui (t. y., kada $c = 0$). HCl reiškia didžiausią absoliutinį ir mažiausią relatyvų Λ_e sumažėjimą didėjant koncentracijai, o $LiJO_3$ reiškia didžiausį relatyvų ir mažiausį absoliutinį laidumo mažėjimą. Kreivės šlaitas prie koncentracijos $c = 0$ yra lygus $a = 35{,}7 + 0{,}159\ \Lambda_\infty$. Tai išeina iš Onsager'io formulės. Empirinės kreivės patvirtina šitą išvadą.

Turėdami kiek stipresnius tirpalus mums tenka skaitytis ne tik su interioninėmis jėgomis, bet ir su kitos rūšies įtaka, pavyzdžiui, su asocijacija tarp ionų arba su kompleksų susidarymu. Taip, pavyzdžiui, kada $c > 0{,}5$, tai $LiJO_3$ reiškia didesnį $\Lambda_\infty - \Lambda_e$ negu KCl. Tai yra asocijacijos fenomeno įrodymas. Aplamai iš apsilenkimų su Debye-Onsager'io formule, išreikšta grafiškai, dažnai galima spręsti apie tam tikrą chemišką interakciją tarp elektrolito ionų.

Iš lygčių (10) ir (11) eina, kad jonų judrumo ir ekvivalentingo laidumo mažėjimas, didėjant koncentracijai, yra juo smarkesnis, juo didesnis jonų valentingumas ir juo didesnis jonų judrumas prie begalinio praskiedimo. Šita išvada iš teorijos atatinka tikrenybę.



22 pieš.

Iš lygties (12) (liečia binarinius elektrolitus) aišku, kad to paties iono judrumas įvairiuose binariniuose elektrolituose yra tas pats, nepriklausomai nuo to iono partnerio. Šita išvada iš Debye-Onsager'io teorijos yra ne kas kita, kaip Kohlrausch'o 1876 metais nustatytas dėsnis apie nepriklausomą jonų judėjimą. Pasirodo, kad šitas dėsnis galioja labai dažnai pusėtinų

koncentracijų tirpalams. Tai nesuderinama su Arrhenius'o teorija, bet išeina iš visiškos elektrolitų disocijacijos teorijos.

Silpnoji čia išdėstytosios elektrolitų teorijos pusė yra ta, kad, nepaisant jos tikslumo ir gražumo, jos vaisiai menki, nes fiziko-chemikas gali naudotis ta teorija tiktai išimtinais atsitikimais, kada jis turi reikalo su labai silpnais tirpalais. Mėginimai pritaikyti šitą teoriją stipriems tirpalams veda prie tokių komplikuotų formulių, iš kurių maža naudos, nekalbant jau apie tai, kad stipresnių elektrolitų srityje vis daugiau ir daugiau priseina operuoti su įvairiais individualiniais dydžiais, kaip, sakysime, ionų stipinas, kurio nustatyti negalima.

Anksčiau kaip čia išdėstyta laidumo teorija Debye ir Hückel'is paskelbė chemiško aktingumo teoriją[1]), remdamiesi visiškos stipriųjų elektrolitų disocijacijos koncepcija. Priešpaskutiniame §-fe mes davėme termodinaminę aktingumo teoriją. Pažiūrėsime dabar, kaip tas aktingumas atrodo, atsižvelgiant į elektriškas interionines jėgas.

Bet kuriam idealiniam arba tobulam tirpalui galioja lygtis: $\bar{F}_1 = RT \ln x_1 + J_1$. Čionai $\bar{F}_1$ reiškia parcialinę molinę laisvą energiją bet kurios iš tirpalo komponentų, esant nuolatinei temperatūrai ir spaudimui. x_1 yra frakcinė molinė tos komponentos koncentracija, o J_1 reiškia integracijos konstantą. Šita lygtis galioja bet kurio neelektrolito silpnam tirpalui, bet ji netinka elektrolito tirpalui. Priešpaskutiniame § jau mes matėme, kad pastaruoju atveju galioja lygtis: $\bar{F}_1 = RT \ln a_1 + J_1$. Šitoje lygtyje a_1 reiškia bet kurio iono aktingumą, o $\bar{F}_1$ to iono parcialinę molinę laisvą energiją. Tiesą pasakius, $\bar{F}$ ir a iš esmės yra identiški, kada nustatoma apsilenkimai druskų tirpalų su idealinių tirpalų dėsniais. Bet aktingumo funkcija surišta paprastesniais santykiais su koncentracija už laisvą energiją ir todėl aktingumo funkcija turi didesnės praktiškos vertės už laisvos energijos funkciją

Kadangi elektrolito tirpalas skiriasi nuo neelektrolito tirpalo visu pirma tuo, kad pirmuoju atveju mes turime ionus, t. y. elektriškai užtaisytas daleles, o antruoju tik elektriškai

[1]) Šitas klausimas išdėstytas čionai pagal J. N. Brönsted, on the Activity of Flectrolytes, žiūr. The Faraday Soc'ety April 1927, puslap. 416—432 ir pagal Lewis-Randall, Thermodynamik, 1927, puslap. 342—352.

neutrales daleles, tai molinė laisva elektrolito energija susideda iš dviejų dalių: 1) termiškos dalies $\bar{F}_c = RT\ln c + \bar{F}_o$, kuri tepareina tik nuo dalelių šilimos judėjimų, ir 2) elektriškos molinės laisvos energijos $\bar{F}_e = RT\ln a + \bar{F}_o$, kuri tepareina nuo dalelių elektros įlydžių ir jų elektriškų potencialų. Taigi visa elektrolito laisva molinė energija yra

$$\bar{F} = \bar{F}_c + \bar{F}_e = RT\ln c + \bar{F}_e + \bar{F}_o.$$

Taip pat ir termodinaminis elektrolito potencialas susideda iš dviejų dalių, iš termiškos ir elektriškos, taip kad $\Phi = \Phi_c + \Phi_e$ (apie termodinaminį potencialą žiūr. „Termodinamika" 4 §, 75—86 pusl.).

Taigi apskaitę laisvos molinės energijos arba termodinaminio potencialo elektrišką dalį, mes surišime elektrolito aktingumą su jo elektrišku potencialu. Trumpai sakant, mums reikia gauti aktingumo koeficijentui tokią formulę, kuri išreikštų tą dydį kaipo elektrolito koncentracijos ir jo elektriško potencialo funkciją. Išspręsti šitą uždavinį galima įvairiais būdais. Mes čia atkartosime Debye metodą, paskelbtą 1924 metais (žiūr. Debye, Phys. Zeitschr., **25**, 97, 1924).

Kada kondensatoriui suteikiamas be galo mažas elektros įlydis $d\varepsilon$ prie nuolatinio potencialo Φ, tai laisvos energijos atmaina yra $dF = \Phi . d\varepsilon$.

Fiksuojame sau elektrolite joną su jo atmosfera. To iono vietoje mes turime tarpusavio veikimo elektrišką potencialą $\Phi_{(a)} = -\frac{\nu_i \varepsilon}{D} \cdot \frac{\lambda}{1+\lambda a}$ (žiūr. aukščiau). Elektrišką tokio iono laisvos energijos dalį galima surasti apskaitant elektrišką darbą, kuris yra reikalingas suteikti tam ionui įlydį $\nu_i \varepsilon$, jeigu mes pradėtume nuo visiškai išlydyto iono. Bet mes jau matėme, kad duotu laiko momentu ionų potencialai yra skirtingi. Kadangi laisvos energijos apskaitymui iono užkrovimą reikia atlikti grįžtamai, tai kiekvienam ionui užkrauti reikėtų turėti elektros šaltinis tokio potencialo, kaip duotuoju laiko momentu iono potencialas. Bet mes matėme, kad šitą kintamąjį iono potencialą galima pakeisti tam tikru aritmetiniu vidutiniu dydžiu, ir kadangi kiekvienam tos pačios rūšies ionui suteikiamas tas pats elektros įlydis, tai elektrišką darbą mes galime prilyginti sandaugai iš šito

aritmetiškai vidutinio potencialo ir be galo mažo suteikiamo elektros kiekio. Taigi mes įsivaizduojame sau tokią padėtį, kada visi ionai išlydyti, ir užkrauname juos elektra prie nuolatinio spaudimo, nuolatnės temperatūros ir nuolatinės koncentracijos. Trumpai pasakius, mes suteikiame ionams kintamuosius įlydžius $b\nu_i\varepsilon$, taip, kad b keičiasi nuo 0 iki 1, užuot suteikus jiems įlydį $\nu_i\varepsilon$. Taigi viršuj duotoje vidutinio iono potencialo formulėje vietoj λ reikia paimti $b\lambda$ ir vietoj $\nu_i\varepsilon$ reikia apimti $b\nu_i\varepsilon$. Tokiomis sąlygomis tasai vidutinis potencialas bus:

$$-\frac{b\nu_i\varepsilon}{D}\cdot\frac{b\lambda}{1+b\lambda a}=-b^2\frac{\nu_i\varepsilon}{D}\cdot\frac{\lambda}{1+b\lambda a}.$$

Taigi suteikiant be galo mažą elektros kiekį $d(b\nu_i\varepsilon)=\nu_i\varepsilon\,db$ atilktas elektriškas darbas (arba išaikvota elektriška energija) bus:

$$-b^2\frac{\nu_i\varepsilon\lambda}{D}\cdot\frac{1}{1+b\lambda a}d(b\nu_i\varepsilon)=-\frac{\nu_i^2\varepsilon^2\lambda}{D}\cdot\frac{b^2db}{1+b\lambda a}\quad(1).$$

Suteikiant gi ionui įlydį $\nu_i\varepsilon$ ($b=1$), tasai elektriškas darbas bus:

$$-\frac{\nu_i^2\varepsilon^2\lambda}{D}\int_0^1\frac{b^2db}{1+b\lambda a}.$$

Jeigu mes 1 cm.^{3} turime N_i ionų ir iš viso turime V litrų elektrolito tirpalo, tad iš viso mes turime ionų: $1000\,N_iV=Nc_iV$. Čia c_i reiškia koncentraciją gr. ionais, o N yra Avogadro skaičius.

Taigi, užtaisant tokiu būdu visus ionus, elktriškas darbas bus lygus elektriškos laisvos energijos atmainai

$$F_\varepsilon-F_\varepsilon^0=-\frac{N\varepsilon^2\lambda V}{D}\Sigma c_i\nu_i^2\int_0^1\frac{b^2db}{1+b\lambda a}\quad(2).$$

Pradėdami nuo visiškai išlydytų ionų ir užkraudami juos prie nuolatinės temperatūros, nuolatinio spaudimo ir koncentracijos, mes turime vadinamą suvaržytą sistemą, o tokia sistema prieštarauja antrajam termodinamikos dėsniui ir todėl čia galima padaryti priekaištą, kad apskaitytas elektriškas darbas nėra laisvos energijos atmaina. Tačiau šitą priekaištą

galima atremti tuo, kad visą užkrovimo laiką sistema lieka suvaržyta.

$$\text{Priimame } J(x)=\int_0^x \frac{x^2dx}{1+x}. \quad \text{Tad} \int_0^1 \frac{b^2db}{1+d\lambda a}=\frac{J(\lambda a)}{(\lambda a)^3}.$$

Be to $\lambda^2 = g^2\mu' = g^2 \cdot \frac{1}{2} \Sigma c_i \nu_i^2$ (žiūr. anksčiau). Atsižvelgdami į visa tai, iš antros lygties mes gauname:

$$F_\varepsilon - F_\varepsilon^0 = -\frac{2N\varepsilon^2 VJ(\lambda a)}{Dg^2a^3} (3).$$

Jeigu mes turime N tam tikros rūšies ionų tūryje V, tai diferencijuodami paskutinę lygtį iš atžvilgio į N, mes gausime elektriškos laisvos energijos atmainą vienam ionui. Tada mes turėsime tokią lygtį:

$$\bar{F}_{\varepsilon,i} - \bar{F}^0_{\varepsilon,i} = -\frac{2N\varepsilon^2}{Dg^2a^3} \cdot \left(\frac{\vartheta[VJ(\lambda a)]}{\vartheta n_i}\right)_{n_i} = RT\ln\alpha_i (4).$$

Jeigu iono aktingumo koeficijentas α_i, tai elektriškos laisvos energijos atmaina vienam ionui yra $RT\ln\alpha_i$. Tokiu būdu mes surišame iono aktingumo koeficijentą su jo elektriškais dydžiais.

Nurodytą lygtyje (4) diferencijaciją mes atliekame dalimis ir gauname:

$$\frac{[\vartheta(VJ)(\lambda a)]}{\vartheta n_i} = \frac{\vartheta V}{\vartheta n_i} J(\lambda a) + V\frac{(\lambda a)^2}{1+\lambda a} \cdot a\frac{\vartheta\lambda}{\vartheta n_i}.$$

Bet $\frac{\vartheta V}{\vartheta n_i} = \bar{v}_i$ (parcialinis molinis iono tūris);

$\frac{\vartheta\lambda}{\vartheta n_i} = \frac{d\lambda}{d\mu'} \cdot \frac{\vartheta\mu'}{\vartheta n_i} = \frac{g^2}{2\lambda} \cdot \frac{\vartheta\mu'}{\vartheta n_i}$ (atsimenant, kad $\lambda^2 = g^2\mu'$); $\mu' =$

$$= \frac{1}{2}\Sigma c_i \nu_i^2; \; c_i = \frac{n_i}{V}. \text{ Todel } \frac{\vartheta\mu'}{\vartheta n_i} = \frac{1}{2V}(\nu_i^2 - 2\mu'\bar{v}_i).$$

Atsižvelgdami į tai, iš lygties (4) mes gauname tokią lygtį:

$$RT\ln\alpha_i = -\frac{N\varepsilon^2\nu_i^2}{2D} \cdot \frac{\lambda}{1+\lambda a} + \frac{N\varepsilon^2}{D} \cdot \lambda\mu'\bar{v}_i\left[\frac{1}{1+\lambda a} - 2\frac{J(\lambda a)}{(\lambda a)^2}\right] (5).$$

Kaipo charakteringus individualinius iono dydžius mes pirmame dešiniosios pusės lygties naryje turime iono įlydžio kvadratą, o antrame parcialinį iono molinį tūrį. Dydis kvadratiniuose skliaustuose siekia tam tikro baigto skaičiaus, kada λ artinasi nuliui, kitaip sakant, kada mes artinamės prie begalinio praskiedimo. Taigi antrasai dešiniosios lygties pu-

sės narys darosi labai mažas sulyginti su pirmuoju nariu dėl veiksnio $\lambda\mu'$, kada mes turime pakankamai praskiestą padėtį ir todėl gali būti atmestas. Tokiomis sąlygomis lygtis iono aktingumo koeficijentui atrodo taip:

$$RT\ln\alpha_i = -\frac{N\varepsilon^2\nu_i^2}{2D}\cdot\frac{\lambda}{1+\lambda a} \quad (6).$$

Atsižvelgdami į tai, kad $k=\frac{R}{N}$ (Bolzmann'o konstanta), pereidami prie decimalinių logaritmų ir priimdami

$$h = \frac{1}{2{,}303}\cdot\frac{\varepsilon^2 g}{2DkT}$$

mes galiausiai gauname aktingumo koeficijentui tokią lygtį:

$$\lg\alpha_i = -\frac{1}{2{,}303}\cdot\frac{\varepsilon^2\nu_i^2}{2DkT}\cdot\frac{\lambda}{1+\lambda a} = -h\frac{\nu_i^2\sqrt{\mu'}}{1+ga\sqrt{\mu'}} \quad (7).$$

Bet $\mu' = \frac{1}{2}\Sigma c_i \nu_i^2 =$ tirpalo ionų stiprumas. Kadangi mes čia turime reikalo aplamai su praskiestais tirpalais, tai lygtyje (7) skaitiklyje mes vietoj $\sqrt{\mu'}$ imame $\sqrt{\mu}$ ir, be to, atsižvelgiame į santykį $\lambda^2 = g^2\mu'$. Tad iš lygties (7), mes gauname: $\lg\alpha_i = -h\frac{\nu_i^2\sqrt{\mu}}{1+\lambda a}$. Kaip jau mes matėme, labai praskiestiems tirpalams λa gali būti atmestas sulyginti su vienetu, nes a yra iono diametras, t. y. apie $10^{-7}-10^{-8}$ cm., o λ yra atvirkščias tam ilgiui dydis apie 10^7-10^8. Tokiomis sąlygomis labai dideliems praskiedimams mes gauname paprastą lygtį: $\lg\alpha_i = -h.\nu_i^2\sqrt{\mu}$ (8).

Prie tos pačios lygties iono aktingumo koeficijentui galima prieiti ir labai paprastu matematišku keliu, jeigu iš syk apsiriboti labai silpnais tirpalais. Tad tarpusavio iono ir jo atmosferos veikimo potencialas bus: $\Phi = \frac{\nu_i\varepsilon\lambda}{D}$, ir išlydinant vieną tokį joną iki potencialo 0 (t. y. praskiedžiant tirpalą iki begalybės) gautas elektriškas darbas bus:

$$-\frac{\nu_i\varepsilon\lambda}{D}\cdot\frac{\nu_i\varepsilon}{2} = -\frac{\nu_i^2\varepsilon^2\lambda}{2D}$$

(tą patį gausime, jeigu mes pradėsime nuo visiškai išlydinto iono, kaip anksčiau parodyta, suteiksime jam įlydį ir apskaitysime atliktą elektrišką darbą). Tasai elektriškas darbas

yra lygus laisvos elektriškos energijos atmainai $\bar{F}_i$, o šita atmaina skaitant 1 ionui yra lygi $kT\ln\alpha_i$. Čia $k = \frac{R}{N}$ = Boltzmann'o konstanta, o α tam tikros rūšies iono aktingumo koeficijentas. Taigi mes turime: $\bar{F}_i = kT\ln\alpha_i = -\frac{\nu_i^2\varepsilon^2\lambda}{2D}$. Iš čia $\ln\alpha_i = -\frac{\nu_i^2\varepsilon^2\lambda}{2DkT}$ arba kadangi $\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{kDT}\cdot\Sigma\alpha_i\nu_i^2} = \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{kDT}\frac{1}{2}\Sigma z_i\nu_i^2}$ tai $\ln\alpha_i = -\frac{\nu_i^2\varepsilon^2}{2DkT}\cdot\sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{kDT}\cdot\frac{1}{2}\Sigma z_i\nu_i^2}$. Bet $\frac{1}{2}\Sigma z_i\nu_i^2 = \mu$ = ionų stiprumas. Taigi galop $\ln\alpha_i = -\frac{\nu_i^2\varepsilon^2}{2DkT}\sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT}}\cdot\sqrt{\mu}$, arba pereinant prie decimalinių logaritmų ir priėmus

$$h = \frac{1}{2{,}303}\cdot\frac{\varepsilon^2}{2DkT}\sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{kDT}},\ \lg\alpha_i = -h\,\nu_i^2\sqrt{\mu}.$$

Taigi mes gauname iono aktingumo koeficijentui tą pačią formulę, kaip anksčiau.

Dažniau tenka operuoti ne su iono aktingumo koeficijentu, o su elektrolito aktingumo koeficijentu, kuris, kaip jau parodyta priešpaskutiniame §-fe, yra geometriškai vidutinis dydis iš jonų aktingumo koeficijentų: $\alpha = (\alpha_+^{z_1}\cdot\alpha_-^{z_2})^{1/z} = \frac{a_\pm}{m_\pm}$. Čia ženklai + ir — reiškia kationus ir anionus, o z_1 ir z_2 reiškia skaičių tų ir kitų, kurį duoda viena elektrolito molekulė, visiškai disocijuodama (vadinasi, $z_1 + z_2 = z$). Taigi

$$\lg\alpha = \frac{1}{z}\Sigma z_i\lg\alpha_i = -\frac{\Sigma z_i\nu_i^2}{z}\cdot h\sqrt{\mu}$$

(atsižvelgiant į viršuj gautą lygtį $\lg\alpha_i$).

Apsiribodami binariniais elektrolitais, mes turime:

$$\frac{\Sigma z_i\nu_i^2}{z} = \nu_1\cdot\nu_2,$$

todėl, kad tirpalo elektroneutralumas reikalauja

$$z_1\nu_1 = z_2\nu_2,\ \text{o}\ \frac{\Sigma z_i\nu_i^2}{z} = \frac{z_1\nu_1^2 + z_2\nu_2^2}{z} = \frac{z_1\nu_1(\nu_1+\nu_2)}{z}.$$

$$\text{Bet}\ z = z_1 + z_2 = z_1 + \frac{z_1\nu_1}{\nu_2} = \frac{z_1\nu_2 + z_1\nu_1}{\nu_2} = \frac{z_1(\nu_1+\nu_2)}{\nu_2}.$$

$$\text{Todel}\ \frac{\Sigma z_i\nu_i^2}{z} = z_1\nu_1(\nu_1+\nu_2)\frac{\nu_2}{z_1(\nu_1+\nu_2)} = \nu_1\nu_2.$$

Tokiu būdu bet kuriam binariniam elektrolitui mes galiausiai gauname jo aktingumo koeficijentui tokią formulę:

$$\lg\alpha = -h \cdot \nu_1 \nu_2 \sqrt{\mu} = -A \nu_1 \nu_2 \sqrt{\mu},$$

priimdami $h = A$.

Taigi mes čia dedukcijos keliu prieiname prie aktingumo formulės, kurioje figuruoja ionų stiprumas μ. Šitas dydis μ, kaip jau paaiškinta priešpaskutiniame §-fe, įvestas Lewis'o, atsižvelgiant į patogumus, kuriuos jis suteikia interpretuojant eksperimento davinius. Šitas dydis μ apskaitomas imant stechiometrišką to ar kito iono koncentraciją. Vadinasi, priimant jau iš anksto visišką elektrolito disocijaciją. Kadangi Debye ir Hückel'io teorija prieina prie to paties dydžio vartojimo molekuliniai teoriniais sumetimais, tai tame reikia matyti, iš vienos pusės tos teorijos tikslingumą, o iš antros pusės ionų stiprumo koncepcijos tikslingumą.

Be to, išplaukianti iš Debye ir Hückel'io teorijos elektrolito aktingumo koeficijento formulė visiškai atatinka toms empirinėms formulėms, kurios buvo nustatytos remiantis tik eksperimentų daviniais prieš paskelbiant Debye ir Hückel'io teoriją, būtent: $\lg\alpha = -A\nu_1 \nu_2 \sqrt{\mu}$. Šita formulė galioja bet kuriam binariniam elektrolitui ir bet kuriame kitų elektrolitų mišinyje, jeigu tiktai kalbamojo elektrolito koncentracija yra maža. Tai ir yra priešpaskutiniame §-fe Lewis'o paminėtas dėsnis, kuris galioja labai praskiestam stoviui ir kuris sako, kad bet kurio iono aktingumas bet kuriame tirpale pareina tik nuo to tirpalo ionų stiprumo. Šitas dėsnis vienvalenčiams binariniams elektrolitams galioja iki praskiedimo 0,1M, išėmus vieną kitą atsitikimą, ir tokiems tirpalams $A = 0{,}5$ (vidutiniškai).

Šiek tiek stipresniems elektrolitų tirpalams aktingumo koeficijentui galioja tokia lygtis: $-\lg\alpha = A\nu_1 \nu_2 \sqrt{\mu} + B\mu$. Čia jau mes susiduriame su ionų individualumo įtaka, kuri ir pasireiškia aktingumo formulėje konstanta B. Taigi Debye ir Hückel'io teorija patvirtina tą bandymais nustatytą faktą, kad silpnų tirpalų srityje ionų arba elektrolito aktingumo koeficijentas yra proporcingas kvadratinei šakniai iš koncentracijos. Tas pats galioja ir vadinamam osmotiniam koeficijentui, kuris dažnai vartojamas Brönsted'o ir kitų tyrinėtojų išreikšti elektrolitų tirpalų apsilenkimui su idealinių tirpalų dėsniais. Mes ga-

lime apibrėžti idealinį tirpalą kaipo tokį, kuriam galioja santykis $\frac{i}{z}=1$. Čionai i reiškia van't Hoffo koeficijentą (žiūr straipsnį apie elektrolitinę disocijaciją), o z reiškia ionų skaičių, kurį duoda viena, visiškai disocijuodama, molekulė. Apsilenkimas elektrolitų tirpalų su idealinių tirpalų dėsniais pasireiškia tuo, kad santykis $\frac{i}{z}=\varphi$ būna mažesnis ir didesnis už vienetą. Šitas santykis ir vadinasi osmotiniu tirpalo koeficijentu.

Tarp tirpintuvo aktingumo koeficijento ir tarp osmotinio koeficijento mes turime labai paprastą santykį. Tegu mes turime tirpalą, kuriame frakcinė molinė tirpinio koncentracija yra x. Tad tirpintuvo koncentracija bus 1—x. Pažymėję tirpintuvo aktingumo koeficijentą ženklu α_0, mes turėsime 1 moliui tirpintuvo laisvos energijos tokį reiškinį: $RT\ln(1-x)\alpha_0$. Antra vertus, mes galime išreikšti tą patį dydį ir su tirpinio koncentracijos pagalba: $-RTx\varphi$. Čia φ reiškia osmotinį tirpalo koeficijentą (apie santykius tarp tirpintuvo ir tirpinio aktingumo žiūr. priešpaskutinį §). Taigi mes turime:

$$-RTx\varphi = RT\ln(1-x)\alpha_0 \text{ arba}$$
$$-x\varphi = \ln(1-x) + \ln\alpha_0 = -x + \ln\alpha,$$

iš kur eina $\ln\alpha_0 = -x\varphi + x = x(1-\varphi)$.

Šitam osmotiniam koeficijentui empiriškai nustatytas toks santykis: $1-\varphi = a\sqrt{c} + \beta c$, o iš Debye ir Hückel'io teorijos išeina: $1-\varphi = A'\nu_1\nu_2\sqrt{\mu} + B'\mu$. Vadinasi, išeina tas pats, nes $\sqrt{\mu}$ yra proporcingas $\sqrt{c}$. Tarp iono aktingumo koeficijento a_i ir osmotinio koeficijento Debye ir Hückel'io teorija duoda tokį santykį:

$$\varphi - 1 = \frac{1}{3}\ln a_i = -\frac{\nu_i^2\varepsilon^2\lambda}{6DkT}.$$

Galiausiai parodysime, kad funkcija j[1]), vartota priešpaskutiniame §-fe, nagrinėjant elektrolitų tirpalų stingimo temperatūras, išreiškiama praskiestiems tirpalams einant Debye

[1]) Funkcija $j = 1 - \frac{\vartheta}{1{,}858\,zm} = 1 - \frac{\varphi}{m}$, nes osmotinis koeficijentas $\varphi = \frac{\vartheta}{1{,}858\,z} = \frac{i}{z}$. Van't Hoffo koeficijentas $i = \frac{\vartheta}{1{,}858}$.

ir Hückel'io teorija tokia pat formule, kaip empiriškai Lewis'o ir Linhart'o nustatyta.

Grįžtame prie santykių tarp funkcijos j ir aktingumo koeficijento α: $d\ln\alpha = -dj - jd\ln m$ (1). Čia m reiškia molinę tirpalo koncentraciją. Vadinasi, to tirpalo ionų stiprumas $\mu = \frac{m}{2}\Sigma z_i \nu_i^2$. Iš čia $m = \frac{2\mu}{\Sigma z_i \nu_i^2}$. Pakeisdami lygtyje (1) m šita verte gauname:

$$d\ln\alpha = -dj - jd\ln\frac{2\mu}{\Sigma z_i \nu_i^2} = -dj - jd\ln\mu = -dj - j\frac{d\mu}{\mu}.$$

Iš čia $\mu d\ln\alpha = -\mu dj - jd\mu = -d(j\mu)$. Integruodami šitą lygtį mes gausime:

$$j\mu = -\int_0^{\ln\alpha} \mu d\ln\alpha \text{ arba } j = -\frac{1}{\mu}\int_0^{\ln\alpha} \mu d\ln\alpha = -\ln\alpha + \frac{1}{\mu}\int_0^{\mu} \ln\alpha d\mu.$$

Pakeisdami šitoje paskutinėje lygtyje

$$\ln\alpha = \frac{1}{z}\Sigma z_i \ln\alpha_i = -h\cdot\frac{\Sigma z_i \nu_i^2}{z}\cdot\frac{\sqrt{\mu'}}{1+ga\sqrt{\mu'}}$$

(sulig 7 lygtimi), pereidami prie decimalinių logaritmų ir priimdami labai praskiestiems tirpalams $\mu = \mu'$, mes galiausiai gauname:

$$j = 2{,}303\, h\frac{\Sigma z_i \nu_i^2}{z}\sqrt{\mu}\left[\frac{1}{1+ga\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\mu\sqrt{\mu}}\int_0^{\mu}\frac{\sqrt{\mu}d\mu}{1+ga\sqrt{\mu}}\right] (2).$$

Priimdami $ga\sqrt{\mu} = x$ ir integruodami lygtį (2), gausime:

$$j = 2{,}303\,\frac{h}{3}\cdot\frac{\Sigma z_i \nu_i^2}{z}\sqrt{\mu}\cdot\sigma(x) (3).$$

Funkcija $\sigma(x) = 3\left[\frac{1}{1+x} - \frac{2}{x^3}\int_0^x \frac{x^2 dx}{1+x}\right] = 1 - \frac{3}{2}x + \frac{9}{5}x^2 - 2x^3 + ..$

Begaliniam praskiedimui $\sigma(x) = 1$ ir todėl lygtis (3) virsta lygtimi $j = \beta m^{3/2}$, jeigu mes paimsime

$$\mu = \frac{1}{2}\Sigma m \nu_i^2 \text{ ir } \beta = 2{,}303\,\frac{h}{3}\cdot\frac{\Sigma z_i \nu_i^2}{z}\sqrt{1/2\,\Sigma \nu_i^2}.$$

Vadinasi, Debye ir Hückel'io teorija funkcijai j praskiestiems tirpalams duoda tokią pat formulę, kuri Lewis'o ir Linhart'o buvo nustatyta remiantis tik empiriniais daviniais (žiūr. priešpaskutinį §-fą).

Grįždami prie Debye ir Hückel'io formulės

$$\varphi - 1 = \frac{1}{\delta} \ln \alpha_i = - \frac{\nu_i^2 \varepsilon^2 \lambda}{6DkT}$$

arba $1 - \varphi = \frac{\nu_i^2 \varepsilon^2 \lambda}{6DkT}$ kuri liečia vieną joną, mes galime ja pasinaudoti surasti santykiams tarp osmotinio koeficijento ir elektrostatinio potencialo bet kuriam elektrolitui. Mes tada gausime tokią lygtį:

$$1 - \varphi = W \cdot \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}} \cdot n \quad (4).$$

Šita lygtis galioja begaliniam praskiedimui. $W = \left(\frac{\Sigma z_i \nu_i^2}{z}\right)^{3/2} =$ = valentingumo veiksnis, n reiškia jonų skaičių 1 cm.^{3} Jeigu elektrolito koncentracija c ir viena molekulė visiškai disocijuodama duoda z jonų, tai $n = \frac{c}{1000} \cdot z \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} = 6{,}06 \cdot 10^{20}$ cz.

Paėmę $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ ergų,
$D = 88{,}23 - 0{,}4044\,t - 0{,}001035\,t^2$ (tai yra vandens dielektrinė konstanta) ir $T = 273$, mes gausime osmotiniam koeficijentui tokią lygtį: $1 - \varphi = 0{,}270\ W \sqrt{cz}$, ir kadangi $1 - \varphi = -\frac{1}{\delta} \ln \alpha_i$, tai $\ln \alpha_i = -\delta(1 - \varphi) = -0{,}81\ W \cdot \sqrt{cz}$.

arba $\lg \alpha_i = -0{,}351 \sqrt{zc}$. Abidvi šitos formulės, ir osmotiniam koeficijentui ir aktingumo koeficijentui, srityje labai praskiestų tirpalų, sako, kad šitie du dydžiai keičiasi proporcingai kvadratinei šakniai iš koncentracijos, ir tasai dėsnis yra paremtas eksperimentais. Be to, šitose formulėse parodyta osmotinio ir aktingumo koeficijentų priklausomybė koncentracijai ir jonų valentingumui (valentingumo įtaka čionai pažymėta veiksniu w). Kai dėl osmotinio ir aktingumo koeficijentų pareinamumo nuo temperatūros ir dielektrinės konstantos, tai jų įtaka reiškiasi bendroje formulėje, išreikštoje lygtimi (4). Reikia pasakyti, kad šita formulė patikrinta įvairiomis temperatūromis, matuojant sidabro jodato tirpingumą iki temperatūros 75° įvairiuose druskų tirpaluose. Patikrinta kai kuriais atsitikimais ir dielektrinės konstantos reikšmė, pavyzdžiui, Noyes'o ir Bakster'io darbais alkoholinių tirpalų srityje. Bet vis dėlto labai maža yra davinių apie

tai,, kaip keičiasi dielektrinė mediumo konstanta, kada tame mediume tirpinama elektrolitai. Aišku tik viena, kad net labai praskiestuose tirpaluose dielektrinė konstanta smarkiai keičiasi, bet kiekybiniai šitas klausimas pasilieka neištirtas, ir todėl šiandien negalima pasakyti, kiek Debye ir Hückel'io teorijos išvados, liečiančios dielektrinės konstantos įtaką, atatinka tikrenybę.

Bet šiaipjau empirinių formulių, liečiančių laidumą, osmotinį koeficijentą, Lewis'o funkciją j ir aktingumo koeficijentą, sutapimas su formulėmis, išeinančiomis iš Debye ir Hückel'io teorijos, rodo tos teorijos pagrindinių minčių tikrumą.

Paliesime čia dar sąryšy su Debye ir Hückel'io teorija praskiedimo šilimos klausimą. Praskiedimo šilima mes vadiname to paties elektrolito laisvų molinių energijų skirtumą prie dviejų skirtingų koncentracijų. Praskiedžiant tirpalą atliekamas tam tikras elektriškas darbas, nes didėja atokumas tarp ionų, ir to darbo ekvivalentas pasireiškia tam tikru šilimos kiekiu. Molinės laisvos energijos atmainai mes turime lygtį $\bar{F} - \bar{F}_0 = z\,RT \ln m\alpha$ (1), o praskiedimo šilimai (einant van't Hoffo izochora ir atsižvelgiant į laisvos energijos lygtį)

$$\bar{L} = -zRT^2 \frac{\vartheta \ln \alpha}{\vartheta T} \quad (2).$$

Pakeisdami sulig lygties (7) (žiūr. anksčiau), lygtyje (2) $\lg \alpha$ mes gausime:

$$\bar{L} = 2{,}303\,RT^2 \varepsilon z_i \nu_i^2 \sqrt{\mu} \frac{\vartheta}{\vartheta T}\left(\frac{h}{1+ga\sqrt{\mu}}\right) \quad (3).$$

Logaritmuodami ir diferencijuodami lygtį

$$g^2 = \frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{N}{1000}$$

mes gausime:

$$\frac{\vartheta g}{\vartheta T} = -g \frac{\vartheta \ln DT}{\vartheta T} = -\frac{g}{T}\left(1+\frac{T}{D}\cdot\frac{dD}{dT}\right).$$

Pasielgdami taip pat su lygtimi $h = \frac{1}{2{,}303} \cdot \frac{\varepsilon^2 g}{2DkT}$ ir atsižvelgdami į $\frac{\vartheta g}{\vartheta T}$, mes gausime:

$$\frac{\vartheta h}{\vartheta T} = -h \frac{\vartheta \ln DT}{\vartheta T} = -\frac{h}{T}\left(1+\frac{T}{D}\cdot\frac{\vartheta D}{\vartheta T}\right).$$

Atsižvelgdami galiausiai į paskutines dvi lygtis, mes gauname:

$$\frac{\vartheta}{\vartheta T}\left(\frac{h}{1+ga\sqrt{\mu}}\right)=-\frac{h}{T(1+ga\sqrt{\mu})^2}\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}+g\sqrt{\mu}T\frac{da}{dT}\right).$$

Taigi dabar pakeičiame lygtyje (3) daiiną darytiną $\frac{\vartheta}{\vartheta T}$ ir gauname:

$$\bar{L}=-2{,}303\,RT\,\varepsilon z_i\nu^2\frac{h\sqrt{\mu}}{(1+ga\sqrt{\mu})^2}\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}+ga\sqrt{\mu}T\frac{d\ln a}{dT}\right) \quad (4).$$

Šitoje lygtyje praskiedimo šilimos apskaitymui figuruoja ionų stipinas a ir jo temperatūrinis koeficijentas. Kadangi abudu šitie dydžiai nėra tiksliai nustatyti ir juos labai sunku nustatyti, tai apie praskiedimo šilimos formulės patikrinimą sulig Debye ir Hückel'io teorija šiandien negali būti kalbos. Todėl vienintelė šitos išvados iš Debye ir Hückel'io teorijos vertė ir yra ta, kad ji nurodo praskiedimo šilimos pareinamumą ne tik nuo koncentracijos, nuo valentingumo ir nuo dielektrinės konstantos, bet ir nuo ionų stipino temperatūrinio koeficijento. Vadinasi, verste verčia ieškoti metodų tiedviem dydžiam surasti.

Dėl didesnio paprastumo parodysime čionai dar, kaip galima apskaityti praskiedimo šilimą, praskiedžiant tirpalą nuo tam tikros duotos koncentracijos iki begalybės. Tai yra Bjerrum'o metodas, pagrįstas Gibbs'o-Helmholtz'o lygtimi: $A-U=T\frac{dA}{dT}$ arba $U=A-T\frac{dA}{dT}$. Taikindami šitą lygtį suvaržytai sistemai, mes turėsime $AD^1)=\text{const.}$ arba diferencijuodami šitą lygtį: $dAD+AdD=0$, iš kur seka: $\frac{dA}{dT}=-A\frac{d\ln D}{dT}$. Pakeisdami šituo dydžiu $\frac{dA}{dT}$ Gibbs'o-Helmholtz'o lygtyje, mes gauname:

$$U=A+A\frac{d\ln D}{d\ln T}=A\left(1+\frac{d\ln D}{d\ln T}\right).$$

Kadangi, einant Debye ir Hückel'io teorija, praskiedimo darbas A yra elektriškas darbas arba ionų vienas nuo antro nutolinimo darbas, tai čia $A=-\frac{\nu_i^2\varepsilon^2\lambda}{D}$ ir todėl visa vieno

---

[1]) Čia D dielektrinė konstanta.

iono energija U_e (išreikšta elektriškais vienetais), t. y. praskiedimo šilima, skaitant 1 ionui,

$$U_e = -\frac{\nu^2 \varepsilon^2 \lambda}{2D}\left(1+\frac{d \ln D}{d \ln T}\right).$$

Sulig Adams'o vandens dielektrinei konstantai tarp 10° ir 100° galioja $\frac{d \ln D}{d \ln T} = -1{,}5$. Taigi

$$U_e = -\frac{\nu_i^2 \varepsilon^2 \lambda}{2D}(1-1{,}5) = +\frac{\nu_i^2 \varepsilon^2 \lambda}{4D}.$$

Vadinasi, tokiomis sąlygomis praskiedimo šilima yra lygi pusei elektriškos energijos ir turi priešingą tai elektriškai energijai ženklą.

Apskaityti praskiedimo šilimai, praskiedžiant iki begalybės, bet kuriam elektrolitui, reikia įvesti pataisą dėl to elektrolito koncentracijos, kaip tai anksčiau parodyta dėl osmotinio ir dėl aktingumo koeficijentų.

Debye ir Hückel'io teorija priima visišką stipriųjų elektrolitų disocijaciją ir stiprių elektrolitų tirpalų apsilenkimą su idealinių tirpalų dėsniais aiškina veikiančiomis tarp ionų elektriškomis jėgomis, ignoruodama bet kurias chemiškas reakcijas tarp ionų. Mes jau matėme, kad šitos teorijos išvados tvirtai galioja tik begaliniam praskiedimui, bet pakankamai suderinamos ir su empiriniais daviniais, liečiančiais aplamai silpnus elektrolitų tirpalus, kai kada iki praskiedimo 0,1M.

Taikant šitą teoriją šiek tiek stipresniems tirpalams nebegalima pasitenkinti tarpusavio ionų veikimo potencialu $\Phi = -\frac{\varepsilon \nu \lambda}{D}$, kuris tegalioja tik begaliniam praskiedimui, o reikia vartoti tokią potencialo formulę:

$$\Phi = -\frac{\varepsilon \nu \lambda}{D} \cdot \frac{1}{1+\lambda a} \quad (1).$$

Šita formule reikia paremti išvadą visų anksčiau paliestų elektrolito termodinaminių funkcijų. Vadinasi, dabar jau mes nebegalime ignoruoti įtakos termodinaminėms funkcijoms prisiartinimo ionų iki minimum atokumo a, t. y. iki tokio atokumo, iki kurio gali prisiartinti du priešingo ženklo ionai. Tasai atokumas ir yra vidutinis iono diametras. Tokiu būdu stipresniems tirpalams įgyja reikšmės ionų dimensijos. Laikydami ionus rutuliais su diametru a ir su įlydžiu centre ir

prileisdami, kad jų dielektrinė konstanta yra tokia pat, kaip tirpintuvo dielektrinė konstanta, mes gauname elektriškam ionų potenciahui formulę, duotą lygtimi (1). Bet jeigu mes dabar pasinaudosime termodinaminėmis funkcijomis, paremtomis šita potencialo formule, ir pasiremdami empiriniais daviniais apskaitysime šituos vidutinius ionų diametrus a, tai gausime per didelius ir nesuderinamus su atominėmis dimensijomis ionų diametrus. Vadinasi, čionai Debye teorija nebeišlaiko ir todėl, kad Debye postulatai nebegalioja šiek tiek stipresniems tirpalams (apie tuos postulatus žiūr. anksčiau). Bet, antra vertus, potencialo formulė (1), veda prie tokios formulės aktingumo koeficijentui: $-\ln\alpha = A\,\nu^2\sqrt{\mu} + B\mu$, kuri niekuo nesiskiria nuo empirinės formulės stipresniems tirpalams.

Pabrėšime čia dar sykį labai charakteringą stipresniems stipriųjų elektrolitų tirpalams apsireiškimą (žiūr. priešpaskutinio §-fo pradžią). Aplamai aktingumo koeficijentas yra mažesnis už disocijacijos laipsnį, ir silpnų tirpalų srityje tasai aktingumo koeficijentas mažėja, didėjant koncentracijai, bet pasiekia minimumą ir paskum stiprių elektrolitų srityje ima augti ir itin smarkiai didėjant koncentracijai. Atrodo taip, kad mediumas turi didelės įtakos ionų aktingumo koeficijentams.

Paminėtą apsireiškimą kai kurie aiškina ionų hidratacija: iš vienos pusės ionai, surišdami vandenį, didina elektrolito koncentraciją, o iš antros pusės hidratacijos procesas skatina ionizaciją, ir todėl ir vienas ir antras efektas veda prie aktingumo padidėjimo. Jeigu taip būtų, tai iš apsilenkimo tokių stiprių tirpalų su silpnų tirpalų dėsniais galima būtų apskaityti hidratacijos laipsnis ir jau iš čia apskaityti aktingumo padidėjimą. Bet tokie apskaitymai duoda dydžius, kurie griežtai skiriasi nuo nustatytų bandymais dydžių.

Bjerrum'as laiko aktingumo didėjimo priežastimi ionų „asocijaciją", t. y. prisiartinimą dviejų priešingo ženklo ionų iki tam tikro kritiško atokumo, prie kurio jų elektriškas efektas darosi lygus nuliui. Vadinasi, šita asocijacija Bjerrum'as aiškina stabdančių elektriškų jėgų mažėjimą ir todėl aktingumo didėjimą, didėjant koncentracijoms. Reikia pasakyti, kad kai

kuriais atvejais apskaityti sulig Bjerrum'o koncepcijos ionų vidutiniški diametrai a atrodo geriau suderinami su atominėmis dimensijomis, negu taikant labiau komplikuotas elektriško potencialo formules.

La-Mer, Grönwall'is ir Hückel'is stengiasi išvystyti Debye teoriją matematiškai, norėdami apsieiti be Bjerrum'o asocijacijos koncepcijos, ir pasitenkindami tik interioninių elektriškų jėgų efektu, gauna itin komplikuotas formules ionų tarpusavio veikimo potencialui. Apskaitomi iš tų formulių ir empirinių davinių ionų vidutiniški diametrai yra atominių dimensijų, bet šiaipjau išvados iš tų formulių tik išimtinais atsitikimais yra suderinamos su bandymų vaisiais. Taigi tenka padaryti išvada, kad koncentruotų stipriųjų elektrolitų srityje fenomenai yra daug painesni, kaip atrodo tam ar kitam iš paminėtų čia tyrinėtojų, ir kad tokių koncentruotų elektrolitų tirpalų aktingumas pareina ir nuo ionų hidratacijos, ir nuo asocijacijos, ir galiausiai nuo mediumo dielektrinės konstantos. Tuo tarpu, kaip jau anksčiau paminėta, yra labai maža davinių apie tai, kaip keičiasi mediumo dielektrinė konstanta, kada tame mediume tirpinami elektrolitai. Bet vienu atveju koncentruoti stipriųjų elektrolitų tirpalai rodo labai paprastus santykius, būtent, kada mes turime koncentruotą druskos tirpalą ir kada tame tirpale mes tirpiname kitą elektrolitą taip, kad to kito elektrolito koncentracija būtų maža sulyginti su tirpintuvo koncentracija. Tokiu atveju tirpinio ionų aktingumas (ir, vadinasi, elektrolito aktingumas = geometriškai vidutinis dydis iš ionų aktingumo) praktiškai yra pastovus dydis. Vadinasi, tokiems tirpalams galima taikyti Nernst'o elektrovaromosios jėgos formulę, tirpingumo sandaugos ir veikiančiųjų masių dėsnius.

Antra vertus, čia išdėstytoji elektrolitų teorija duoda tinkamą interpretaciją ir kai kuriems apsireiškimams silpnųjų elektrolitų srityje, kurie, klasiškos teorijos šviesoje, atrodė labai keistai. Taip, dar Arrhenius konstatavo, kad koncentracija vandenilio ionų acto rūkšties tirpale didėja pridėjus į tą rūkštį neutralės druskos, sakysime NaCl. Klasiška teorija aiškino šitą apsireiškimą tuo, kad acto rūkšties disocijacija didėja. Bet kodėl neutralė druska didina silpnos rūkšties disocijaciją, vis dėlto buvo nesuprantama. Mc. Bain'o ir Kam'o

darbai parodė, kad šituo atsitikimu acto rūkšties disocijacija ne tik nedidėja, bet mažėja, nes jie parodė, kad pridėjus NaCl į acto rūkšties tirpalą, parcialinis acto rūkšties garų spaudimas darosi didesnis. Jiedu aiškina tokį rezultatą tuo, kad chemiškas arba termodinamiškas iono potencialas didėja, pridėjus NaCl. Vadinasi, didėja ionų aktingumas. Bet kad ionai ir nedisocijuotos molekulės pasiliktų pusiausviroje, turi atatinkamai padidėti ir termodinaminis nedisocijuotos acto rūkšties potencialas, vadinasi, turi padidėti ir nedisocijuotų molekulių aktingumas. Tai ir pasireiškia didesniu parcialiniu acto rūkšties spaudimu. Pasirodo, kad elektrolito aktingumas gali padidėti pridėjus į jo tirpalą ne tik kito elektrolito, bet ir neelektrolito. Pavyzdžiui, pridėjus į sieros rūkšties tirpalą sacharozos, vandenilio ionų koncentracija atrodo žymiai padidėjusi. Aiškinimas tas pats, kaip ir dėl acto rūkšties tirpalo. Šitais atsitikimais mes kaip tiktai matome nepaprastą mediumo reikšmę chemiškam aktingumui, ir tai sudaro pagrindą chemiško aktingumo radiacijos teorijai, kuri bus išdėstyta paskutiniame fizinės chemijos skyriuje.

Galiausiai tirpintuvuose su mažesne dielektrine konstanta, kaip vandens dielektrinė konstanta, interioninės elektriškos jėgos bus visuomet didesnės kaip vandeny, ir todėl elektrolito tirpalai tokiuose tirpintuvuose reikš smarkesnius apsilenkimus su idealinių tirpalų dėsniais už vandens tirpalus. Taigi Debye ir Hückel'io teoriją tokiems tirpalams galima bus taikyti tik dar smarkiau praskiestoje būklėje. Ionų asocijacija tokiuose tirpintuvuose bus smarkesnė negu vandens tirpaluose. Taigi medžiagos, kurios yra stiprūs elektrolitai vandeny, bus silpnais elektrolitais arba net ir visiškai nedisocijuotais tirpintuvuose su mažesne dielektrine konstanta. Bet šiaipjau ir šitiems tirpintuvams Debye ir Hückel'io visiškos disocijacijos teorija labai praskiestiems tirpalams tinka.

Taigi Debye ir Hückel'io elektrolitų disocijacijos teorija yra tik pirmas pasekmingas žingsnis sukurti matematišką elektrolitų tirpalų teoriją.

Prof. V. Čepinskis.

Kaunas, 4. IV. 1929.

Dalykų ir vardų rodyklės

A.

Abbe (aikštinamoji galė) 185, 191
Abegg 159
Acree 316
Adams 357
Aditivumo dėsnis 56, 57, 58, 59
Adsorpcija 248—255, 262
Aimée 4
Aktingos (efektingos) chemiškos masės 266
Aktingumas (optiškas) 49
Aktingumas 268, 279
Aktingumas tirpintuvo ir tirpinio iš tirpintuvo stingimo temperatūros depresijos 297—301
Aktingumas iš elektrovaromosios jėgos ir garų spaudimo 295—296
Aktingumas elektrolitų (ionų geometriškai vidutinis aktingumas) 302—305
Aktingumas elektrolitų iš stingimo temperatūros depresijos 305—311
Aktingumas H_2SO_4 įvairiais metodais 311—314
Aktingumas ir praskiedimo šilima 309—311
Aktingumas (elektrolitų) mišiniuose 315—322
Aktingumo (chemiško) teorija 345—353
Aktingumo (chemiško) koeficijentas 266
Aktingumo radiacijos teorija 268, 269
Amfoteriniai elektrolitai 124—128
Amikronai 194
Anomalija (stipriųjų elektrolitų) 82
Apdraudimas (koloidų) 231—234
Apertūros skaičius 186
Arrhenius 46, 55, 56, 59, 60, 69, 70, 85, 94, 96, 101, 105, 106, 114
Arrhenius'o elektrolitinės disocijacijos teorija 47
Assimetriškai suskilusi sistema 34, 35
Aukso skaičius 236
Aulich 147
Avogadro skaičius (konstanta) 208—212

B.

Bain Mc. 359
Baker 153, 155, 157, 159
Bancroft 230, 231, 234, 235, 238, 243
Bates 73, 74
Beckmann 162, 202
Bergmann'as 4
Berthelot'as 5, 47, 49, 50, 147, 160
Berthollet'as 4, 5
Berzelius 47
Bhatnagar 243—244
Biltz'as 85, 232
Bjerrum 358—359
Bodenšteinas 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 30, 35
Boltzmanas 12
Braggai 239
Bray 319
Bredig 79, 80, 119, 201, 202
Brönsted 345, 351
Browno judėjimai 208—212
Brown'as 31, 193, 211, 212, 230, 238
Bruneris 175, 176
Burton 225, 228—230, 234

C.

Ceolitai 256
Clausius 54

Č.

Čepinskis 256

D.

Dalton 147
Daniels 285, 287, 288
Dawson'as 52
Davies 139
Dažymo procesas (adsorpcija) 261—262
Deacono procesas 31, 36, 41
Debye (visiškos elektrolitų disocijacijos teorija) 86, 330—340, 345, 351—360
Debray 5
Deville St. Claire 5
Dializas 181
Dializatorius 181
Disocijacija 5, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 30
Disocijacijos konstanta (ionizacijos konstanta) 68
Disocijacijos laipsnis 56, 60
Disocijacijos šilima 54, 55
Dispersoidai 180, 194, 195
Dispersijos sistema 180
Donnan'as 235, 252
Duclaux 203
Dumas 155, 157
Durpių sausinimas (elektroendosmozė) 260—261

E.

Eastman'as 281
Eflorescencija 139
Einštein'as 209
Elektrolitinė disocijacijos teorija 53—80
Emulsifikatoriai 235—240
Emulsija 180, 194, 195, 239—245
Emulsoidai (koloidiniai tirpalai) 195
Endosmozė (elektriška) 215, 216, 217, 255
Esterifikacija 5, 45, 47, 49, 50

F.

Fanjungas 76
Faraday'us (dėsnis) 55, 56, 57
Frakcinės koncentracijos 13, 31
Findlay 172
Fischer 230
Fletcheris 209, 212
Fock 141, 142
Freundlich 226

G.

Gay-Lusac'as 26
Geliai 181, 240—243, 244—248
Gelių imbibicija (arba tvinkimas) 242—243
Geoffray 4
Ghosh'as 329—330
Gibbs Willard (adsorpcijos lygtis) 251—252
Giminingumas chemiškas 3, 4
Godumas (stiprumas) rūkščių, bazių 101—106
Goppelsroeder 215
Gouy 204
Graham 180—182, 196
Grönwall 359
Grove 5
Guldbergas 10, 15

H.

Haberis 30, 31, 32, 35, 36, 245
Hantzsch 131, 132
Hardy 218
Harkins 322
Harned 316
Hauer 139
Helmholtz'as 185, 215—219, 228, 264
Henry 47, 146, 258
Hertz'as 230
Hess (termoneutralumo dėsnis) 60, 61
Hidrofobiai dispersoidai 196
Hidrofiliai dispersoidai 196

Hidrogeliai 181
Hidrolizė 107
Hidrozoliai 181
Hildebrand'as 281
Hittorf'as 66—68
Holmes 248
Horstmann 160
Hückel'is 86, 330—340, 345, 351—360

I.

Imbibicija (gelių) 246—247
Indikatorių teorija 132—137
Inversija cukraus 6
Ionizacijos konstanta 80, 81, 269
Ionizacijos šilima 62, 63, 86, 87, 88 (van't Hoffo izochora)
Iono atmosfera 330—340
Iono elektrostatinis potencialas 330—340
Ionų aktingumas (individualiniai) 322—325
Ionų greitumas 58, 59
Ionų reakcijos 61
Ionų stiprumas 315—316, 351
Izambertas 160
Izoelektriškas taškas 229
Izohidrija 94—101

J.

Jahn 82
Johnson 159
Jones 45, 50, 51, 77
Joneso-Waldeno dėsnis 77
Jungfleisch 160

K.

Kam'as 359
Kardioidkondensorius 190
Kardioidmikroskopas 191, 192, 193
Kassijaus purpuras 237
Kataforėzė 214, 219—220
Kaufmann'as 248
Kelvinas 184
Koaguliacija 220—224
Koehler 187
Kohlrausch'as 54, 55, 60, 72—75, 84, 89, 90, 329
Kohlrausch'o laidumo dėsnio dedukcija 335—338
Koloidai 181, 220
Koloidinis malūnas 199—200
Koloidinių tirpalų paruošimas 196—200
Koloidinis stovis 180
Koloidinis tirpalas 180, 181
Koloidinių tirpalų stabilizacija 261
Koncentracijos celė 92—94, 264, 265, 283, 284
Kontakto procesas 34, 35
Koreliacija tarp medžiagos aktingumo ir kitų jos savybių 270—272
Kristaloidai 181, 200
Kroenig 60
Kulonas 55, 56
Kurnakov'as 288

L.

Lagrange 246
Lakumas 272—273, 274, 275, 276, 277
Lamb'as 22, 223, 229
La-Mer 359
Langmuir (emulsifikacijos teorija) 243—245
Langmuir'o adsorpcijos teorija 250
Lapworth 45, 50, 51
Le-Chatelier 31, 151, 152
Lehmann 139
Lemoine 16
Lewis Mc. 252, 268
Lewis N. G. 263, 266, 268, 279, 282, 288, 315, 316, 351
Lillie 204
Linderis 194, 206, 222, 231
Liofiliai dispersoidai 196
Liofobiai dispersoidai 196
Lobry de Bruin 196
Lombardi 153, 155, 158, 159
Loomis 316
Lorentz'as 57 }
Lorenz'as 57 } lyginamoji refrakcija
Lorenz (Richard) (pirozoliai) 256—257
Lottermoser'is 231

M.

Mac Innes 322, 329
Malagutti 5
Malmström'as 328
Margraf'as 4, 5
Marmier 31, 33
Masių veikimo dėsnis 10—15
Meyer Viktor 155, 157
Meyer'is 231
Merton'as (permanganatų absorpcijos spektrai) 59
Mikronai 194
Millikan'as 212
Milner'is 328, 329
Ming Chow 316
Mirksnio padėtis 38, 39, 42, 43, 44
Mohro metodas chlorui titruoti 172
Molekuliniai dispersoidai (homogeniniai tirpalai) 195
Molinė laisva energija 271—272
Muzikališkas gelis 248

N.

Nernst'as 20, 21, 31, 76, 93
Nernst'as (padalinimo dėsnis) 147, 148, 149, 162, 163, 166, 167, 265, 325
Newton'as 3
Neutralizacijos reakcija 61—64
Nichol'is 248
Noyes 75, 119, 221, 329
Nordlund'as 212
Normalinė medžiagos būklė 280, 281

O.

Odenas 197, 230, 231
Odų apdirbimas (elektroendosmozė) 161
Ohmo dėsnis 65
Onsager'is Lars 340, 341, 343
Osmotinis koloidinių tirpalų spaudimas 200—202
Ostwald'as 59, 72—74, 83, 79, 80 85, 103, 104, 106, 109, 110, 251.
Ostwald Wolfgang 182, 195
Ostwaldo praskiedimo dėsnis 79, 80, 81, 88—91, 124
Oudemano dėsnis (optiškas aktingumas) 59

P.

Padalinimo koeficijentas (rūkščių, bazių) 87—90
Pakaitos adsorpcija 255—256
Parcialiniai moliniai dydžiai 289—296
Pasprukimo tendencija 271—272
Paul (immunochemija) 60
Pauli 220, 236
Pean de St. Gilles 5, 47, 49, 50
Peptizacija (koloidų) 229—231
Perrin'as 208, 219
Permann 139
Permutitai 256
Pickering'as 240, 242, 248
Picton'as 194, 206, 222, 231
Pyrozoliai 257
Planck'as 31, 325
Poliarimetras 6
Poliarizacija šviesos 6
Powis 217, 218, 229, 238
Praskiedimo šilima 355—357
Prezervatyvai 231—232
Pseudo-bazės 131, 132
Pseudo-rūkštys 131, 132
Pušin'as 288

Q.

Quincke 243

R.

Rayleigh 185
Ramsay 225
Randall M. 263
Refrakcija (molekulinė) 49
Relaksacijos laikas 336
Rentgenas 47
Reuss 214—215
Rezervas (rūkštumo arba šarmingumo) 128, 129, 130
Richards 285, 287, 288

Rodewald'as 243
Rubber Latex (kaučukas) 258
Rudolphi 83

S.

Sargent 316
Schäfer 159
Schultze-Hardy dėsnis 227
Sedimentacija (suspensijų) 204—208
Selektyvė adsorpcija 226—228, 233, 234
Siedentopf'as 185, 187, 191, 193
Silpni elektrolitai 60
Sinerezis (gelių) 245
Smith 153, 155, 158, 159
Speranskis 139
Stark'as 30
Statistikos metodai 11—15
Stiprieji elektrolitai 60
Storch'as 282
Stokes 211, 223, 224
Submikronai 194
Suspensoidai (koloidiniai tirpalai) 195
Suspensija (mechaniška) 179—180, 195
Sutherland'as 328
Svedbergas 202

T.

Talio amalgamų aktingumas 285—288
Tepalo atgaivinimas (iš vandens) 259
Thomsen'as 103, 106
Thomsonas 76, 211
Thomson'as J. J. 207, 208
Tikimybių teorija 11
Tirpingumo sandauga 166—170
Tizard'as 115
Tyndalio fenomenas 187, 213
Transporto skaičius 66, 67
Trąšų iš kanalizacijos vandens atgaivinimas 259—260

U.

Ultrafiltracija 192
Ultramikroskopas 185, 187, 188, 191

V.

Vandens ionizacijos konstanta 90—92, 123, 124
Vanstone 139, 140
Van't Hoff (izochora) 21, 53—56, 83, 84, 86, 87, 141, 142, 146
Visiška elektrolitų disociacija 327—340
Vogel von Falkenstein 34

W.

Waage 10, 15
Waals van der 274, 275
Waddel, J. 46, 68, 70, 75, 130
Walden'as 77, 78
Walker James 94, 114, 124—128
Washburn (ionų hidratacija) 269
Wegscheider 159
Whetham 227
Weimarn'as 182, 183, 184, 185, 195
Wenzel'is 4
Wiedemann 243
Wieland 269
Wijs 92
Wilhelmy 6—10
Winninghoff 319, 322

Z.

Zawadskis 175, 176
Zeiss 187, 191, 193
Zoliai 181
Zsigmondy 185, 187, 193, 195, 197, 236, 237

Ž.

Želatinos valymas fotografinėms plokštelėms 260.

TURINYS

Pusl.

1 §. Kinetinis arba statistinis masių veikimo dėsnio išvedimas 3
2 §. Homogeninė pusiausvira 16
3 §. Homogeninė pusiausvira skystuose mišiniuose . . . 45
4 §. Elektrolitinės disocijacijos teorija 53
5 §. Kai kurios elektrolitinės disocijacijos teorijos išvados 89
6 §. Homogeninė pusiausvira kietose sistemose 138
7 §. Heterogeninė pusiausvira 144
8 §. Heterogeninė pusiausvira elektriškų ir kapiliarinių jėgų įtakoje (koloidų mokslas) 179
9 §. Termodinaminė chemiško aktingumo teorija 263
10 §. Naujoji elektrolitų teorija 327

Rašydamas šį Fizinės Chemijos skyrių autorius naudojosi šiais veikalais:

1. A System of Physical Chemistry, by William C. Lewis, 3 tomai;
2. Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, by J. J. Thomson;
3. Introduction to Physical Chemistry, by James Walker;
4. A Treatise on Physical Chemistry, Edit by Hugh S. Taylor, 2 tomai.
5. Recent Advances in Physical and Inorganic Chemistry, by Alfred W. Stewart;
6. Applied Electro-Chemistry by Allmand and Ellingham;
7. Electro-Chemistry by R. A. Lehfeldt;
8. Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie von J. H. van't Hoff, 1 tomas;
9. Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, von Gilbert Newton Lewis und Merle Randall, 1927 m. 1 tomas;
10. The Theory of Strong Electrolytes, a General discussion held by the Faraday Society, April, 1927.

Lietuvos Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto leidiniai:

		Kaina lt.
1.	„Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai" I tomas 1922 m.	10,—
2.	„Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai" II tomas 1923 m.	10,—
3.	„Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai" III t. 1924—26 m.	20,—
4.	„Matematikos-Gamtoš Fakulteto Darbai" IV t. 1927—28 m.	25,—
5.	Prof. P. Matulionis: „Sumedėjusių augalų skirstymui medžiaga" 1923 m.	3,—
6.	Prof. T. Ivanauskas: „Vadovėlis vabzdžiams rinkti" 1924 m.	3,50
7.	Prof. K. Regelis: „Vadovėlis augalams rinkti" 1925 m.	2,—
8.	Lab. A. Minkevičius: „Bulvių puvimo grybelis ir kaip su juo kovoti". 1926 m.	—
9.	Prov. K. Grybauskas: „Paletrūnas oželinis" 1926 m.	—
10.	Prov. K. Grybauskas: „Garstyčia baltoji" 1926 m.	—
11.	Prov. K. Grybauskas: „Vaistingieji Lietuvos laukų augalai ir jų pritaikymas" 1927 m.	5,—
12.	Prof. V. Čepinskis: „Elektroninė valentingumo teorija" 1928 m.	6,—
13.	Prov. K. Grybauskas: „Ramunėliai" antroji laida 1928 m.	0,15
14.	Prov. K. Grybauskas: „Pipirmėtė" antroji laida, 1928 m.	0,20
15.	Asist. A. Žvironas: 18 Fizikos praktikos darbų" 1928 m.	2,—
16.	Prov. K. Grybauskas: „Ybiškė švelnioji" 1928 m.	0,50
17.	Prof. O. Folkas: „Paprastųjų ir dalinių diferencialinių lygčių teorijos paskaitos" 1929 m.	20,—
18.	Prof. F. Butkevičius: „Elementarinis kokybinis analyzis" 1929 m.	20,—

Matematikos-Gamtos Fakulteto leidinių galima pirkti

Lietuvos Mokytojų Profesinės Sąjungos Knygyne

„Spaudos Fondas", Kaunas, Laisvės Alėja 60

Be to, Botanikos Sodo leidinių: Minkevičiaus; „Bulvių puvimo grybelis ir kaip su juo kovoti"; Prov. K. Grybausko: „Paletrūnas oželinis" ir „Garstyčia baltoji" galima gauti Lietuvos Universiteto Botanikos Sode veltui, tik apmokant siuntimo išlaidas. Prov. K. Grybausko: „Ramunėliai", „Pipirmėtė", „Ybiškė švelnioji", ir „Vaistingieji Lietuvos laukų augalai ir jų pritaikymas" taip pat galima gauti Botanikos sode, prisiunčiant atitinkamą kiekį pašto ženklų prašomosios knygutės vertei ir siuntimo išlaidoms apmokėti. Botanikos sodo adr.:

Kaunas, Aukštoji Freda, Botanikos sodas